UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

CONJUGAISON DE L'ATOME D'AZOTE DANS DES SYSTÈMES AROMATIQUES POLYNUCLÉAIRES NON CONDENSÉS.

par

Jean ITIER

Maître-Assistant à la Faculté

Soutenue le Décembre 1968 devant la Commission d'Examen.

Jury :	M.	A. CASADEVALL,	Président
	Mle	G. CAUQUIL,	Assesseurs
	M.	R. JACQUIER,	
	M.	A. KERGOMARD,	

N° d'ordre C.N.R.S. AO 2779

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0025

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

THESE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques.

CONJUGAISON DE L'ATOME D'AZOTE DANS DES SYSTÈMES AROMATIQUES POLYNUCLÉAIRES NON CONDENSÉS.

par

Jean ITIER

Maître-Assistant à la Faculté

Soutenue le Décembre 1968 devant la Commission d'Examen.

Jury :	M.	A. CASADEVALL,	Président
	Mle	G. CAUQUIL,	Assesseurs
	M.	R. JACQUIER,	
	M.	A. KERGOMARD,	

N° d'ordre C.N.R.S. AO 2779

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

Faculté des Sciences

Doyen : A. CASADEVALL

Assesseurs : Ch. SAUVAGE - P. DUMONTET

Doyen Honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires : R. JACQUES J. SOULA
M. CASTERAS G. DENISOT
E. CARRIERE J. GRANIER
E. TURRIERE Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	L. EMBERGER	Botanique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mle	O. TUZET	Zoologie
Mle	G. CAUQUIL	Chimie Organique
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Mle	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures

M.	J. MOTTE	Biologie végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse supérieure
M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. de POUCQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie

M.	P. DEMANGEON	Géologie
M.	A. BONNET	Botanique
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	Physique
Mme	H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique
M.	G. LAMATY	Chimie
M.	F. PROUST	Géologie
Mle	A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	A. BASSOMPIERRE	Physique
M.	R. MARTY	Psychophysiologie
M.	M. MAURIN	Chimie
M.	N. ROBY	Mathématiques
Mme	N. PARIS	Physiologie végétale

Professeurs associés :

M.	E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M.	A. MICALI	Mathématiques
M.	C. VAGO	Biologie animale
M.	K. KOHLER	Biochimie

Maîtres de conférences :

M.	R. GAUFRES	Chimie
M.	J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M.	J. PARIS	Zoologie
M.	P. MOLINO	Mathématiques
M.	G. BOUGNOT	Physique
M.	Y. GUITTON	Physiologie végétale (C.S.U. P.)
M.	F. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M.	C. PUISSEGUR	Biologie animale (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. THALER	Géologie

M. J. LEGRAND .... Physiologie animale

M. M. ROUZEYRE ..... Physique

M P. SABATIER ..... Mathématiques

M. Ch. CASTAING ..... Mathématiques (C.S.U. P.)

Chargés d'Enseignement :

M. M. LEFRANC ..... Mathématiques

M. A. STURER ..... Mathématiques

M. C. BENZAKEN ..... Mathématiques

Mle Ch. BARBANCE ..... Mathématiques (C.S.U. P.)

Chef des Services Administratifs :

M. E. SIAU

A ma Femme

A mes Enfants,

A mes Parents,

A tous les miens.

En témoignage de reconnaissance et de profonde affection.

A mon Maître Monsieur A. CASADEVALL
Doyen de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

A Mademoiselle G. CAUQUIL
Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

A Monsieur R. JACQUIER
Professeur à la Faculté des Sciences de MONTPELLIER

A Monsieur A. KERGOMARD
Professeur à la Faculté des Sciences de CLERMONT-FERRAND

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, qu'il me soit permis d'exprimer à Mademoiselle le Professeur CAUQUIL mon profond respect et ma sincère reconnaissance. Après m'avoir accepté parmi ses élèves dans un poste d'enseignant, elle n'a cessé de me prodiguer ses conseils et de me témoigner sa bienveillance. Je la remercie très sincèrement pour tous les moyens de travail qu'elle a mis à ma disposition. Qu'elle veuille trouver ici l'assurance de mon attachement.

Je suis heureux d'exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur CASADEVALL ma très profonde reconnaissance. Il a bien voulu me proposer le sujet de cette thèse et par son enseignement, ses connaissances approfondies de chimie organique physique, son dynamisme et son sens critique, il m'a permis d'aborder avec enthousiasme les problèmes les plus délicats. Malgré la tâche écrasante que lui imposent ses fonctions, il a suivi avec autorité l'élaboration de ce travail. Il restera toujours pour moi l'exemple du chercheur et de l'enseignant. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de mon entier dévouement.

Monsieur le Professeur JACQUIER m'a fait l'honneur de siéger à ce Jury et d'accepter de juger mon second sujet. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur KERGOMARD a bien voulu juger ce travail. Je l'en remercie et je suis très honoré qu'il ait accepté de participer à ce Jury malgré le dérangement que cela a pu lui occasionner.

Je ne saurais oublier de remercier Madame CASADEVALL qui m'a initié, avec compétence, au travail de synthèse. Qu'elle me permette de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je ne voudrais pas terminer sans dire à mes camarades de laboratoire combien je leur sais gré de leur sympathique cordialité.

J. T.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION ..... page 1

- CHAPITRE I

  - Synthèses d'acyl-diphénylamines 13
    . *Synthèses d'acides diphénylamines carboxyliques et d'acyl-carbazoles* 37
  - Partie Expérimentale 43
    . *Méthodes générales de synthèses* 44
    . *Acyl-4 diphénylamines* 49
    . *Acyl-3 diphénylamines* 59
    . *Acyl-2 diphénylamines* 61
    . *Alcoyl-diphénylamines et acides diphénylamines carboxyliques-2* 68
  - Bibliographie 73

- CHAPITRE II

  - Etude UV comparée de la diphénylamine et des dérivés analogues 79
    . *Spectres UV en milieu acide* 80
    . *Spectres des molécules isoélectroniques de l'aniline* 84
    . *Diphénylamine et Stilbènes (cis et trans).* 87

. *Spectres des dérivés isoélectroniques rigides de la diphénylamine* 95
. *Spectres des alcoyl-diphénylamines* 99
. *Corrélations des résultats obtenus et de la géométrie du squelette moléculaire de la diphénylamine* 104

- Bibliographie 110

- CHAPITRE III

- Spectres UV des acyl-diphénylamines 113

. *Acyl-4 diphénylamines* 119
Effets produits par l'encombrement stérique 126
. *Acyl-2 diphénylamines* 143
Attribution des bandes d'absorption 143
. *Acyl-3 diphénylamines* 153
. *Acides diphénylamines carboxyliques-2*
- *substitués par un radical alcoyle* ... 159
- *Acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2 substitués* 161

- Bibliographie 175

- CHAPITRE IV

A. - ETUDE INFRAROUGE 179

. *Attribution des bandes IR de la diphénylamine* 181
. *Spectres IR des alcoyl-diphénylamines* 188
. *Spectres IR des acyl-diphénylamines*..... 192
. *Spectres IR des acides diphénylamines carboxyliques-2 substitués* 214

B. - ETUDE par RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE 219

. *Alcoyl-diphénylamines* 221

. *Acyl-diphénylamines* 222

- Bibliographie 234

- CONCLUSION 237

INTRODUCTION

Nous nous sommes proposé d'étudier qualitativement la transmission, par l'atome d'azote, des effets électroniques dans la molécule de diphénylamine.

On sait qu'un groupement, attaché à un hydrocarbure aromatique par l'intermédiaire d'un atome possédant une paire d'électrons libres tel que N, S ou O, perturbe les éléments de symétrie des orbitales moléculaires de l'hydrocarbure et peut conduire à la formation d'une nouvelle orbitale moléculaire recouvrant l'hétéroatome et le cycle. Cette modification des états électroniques de la molécule représente la possibilité de conjugaison entre le groupement substituant et le noyau aromatique.

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à comparer le comportement du groupement -CH=CH- ou des hétéroatomes -O-, -S-, -PH-, placés entre deux cycles aromatiques, à celui de l'azote dans la diphénylamine. Il est bien connu en effet que, le groupement -CH=CH-, dans le stilbène, assure la transmission des effets électroniques entre les deux cycles benzéniques et que l'orbitale π éthylénique sert de relais de conjugaison à ces effets (1, 2). Nous avons donc cherché à vérifier que le doublet libre de l'atome d'azote pouvait s'incorporer dans une orbitale moléculaire et jouer, alors, dans la molécule de diphénylamine, le même rôle que la liaison éthylénique dans le stilbène.

Ce sujet a soulevé, ces dernières années, de nombreuses discussions et n'est pas encore résolu de façon satisfaisante.

Plusieurs moyens physico-chimiques permettent de déterminer le comportement d'un "pont" (hétéroatome ou liaison éthylénique) lié à deux cycles aromatiques. Nous citerons :

- les méthodes spectrales : ultraviolette, infrarouge, RMN.
- les méthodes cinétiques : réactions de substitutions sur les cycles aromatiques.
- les méthodes physiques structurales : moment dipolaire, effet KERR.

POSSIBILITES D'ETUDE DE LA CONJUGAISON

- *Méthodes spectrales :*

L'absorption ultraviolette, liée à la différence d'énergie entre deux états électroniques, correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liante de faible énergie à un niveau énergétique plus élevé : orbitale antiliante représentant l'état excité de la molécule. Ce "saut" électronique ne peut s'effectuer que s'il y a recouvrement des orbitales, il correspond alors à la transmission des effets électroniques et se traduit, sur le spectre, par une bande d'absorption bien déterminée ou bande de conjugaison. Celle-ci, caractéristique d'un chromophore donné, subit sous l'influence de groupements attracteurs ou donneurs d'électrons des déplacements généralement bathochromes. Pour cela, il faut que l'orbitale moléculaire fondamentale s'étende par l'intermédiaire de l'orbitale (atomique ou moléculaire) spécifique du groupement et fusionne avec cette dernière pour former une nouvelle orbitale moléculaire. Ainsi, il est possible qualitativement de suivre les déplacements de la bande de conjugaison en modifiant soit l'étendue de l'orbitale moléculaire principale (substituants, protonation) soit la géométrie de la molécule (gêne stérique, liaison hydrogène intramoléculaire).

En se basant sur un certain nombre de ces principes, plusieurs auteurs ont étudié les spectres UV des diphénylamines, et deux conclusions opposées se dégagent des résultats de leurs travaux :

- La molécule de diphénylamine se comporterait comme deux chromophores indépendants ; l'un formé par un noyau aniline, l'autre par le second cycle aminé et substitué. L'atome d'azote ferait partie des deux chromophores séparés mais ne pourrait assurer la transmission des effets électroniques entre les deux cycles aromatiques.

Il ressort donc des travaux de V.A. IZMAIL'SKII et coll.(3,4), de F. MONTANARI (5), de M.G.W. BELL et coll. (6), de A.T. BALABAN et coll. (7) et de P. GRAMMATICAKIS (8) que l'orbitale de l'atome d'azote réagit sur chacun des cycles phényles (substitués ou non) et ceci de façon indépendante. La bande d'absorption de grande longueur d'onde est due, comme pour les N-alcoyl anilines, à l'effet inductif apporté par un cycle benzénique c'est-à-dire par un groupement N-phényl.

S'il en était ainsi, quelle que soit l'orientation du groupement N-phényl par rapport au reste de la molécule, les spectres UV des dérivés de la diphénylamine devraient être identiques. Or, nous montrerons qu'ils subissent de profondes modifications dues uniquement à la distorsion de l'orbitale moléculaire au niveau C_{ar} - N - C_{ar} sous l'influence de contraintes stériques.

- D'autres auteurs, P.M. BUGAI et coll. (9,10), L.I. LAGUT'SKAYA et coll. (11), V.E. MERKEL (12), H.H. JAFFE (13), L. SOBCZYK et A. KOLL (14), à partir d'études théoriques (11) ou de considérations spectrales qualitatives et comparatives, estiment que l'azote des diphénylamines peut assurer un relais de conjugaison entre les deux cycles aromatiques. Cette transmission des effets électroniques est responsable de la bande de grande longueur d'onde et de forte intensité ; transition que l'on ne peut retrouver dans les dérivés diphénylés "pontés" par un hétéroatome tel que S, O ou P, mais qui, par contre, est présente dans les mêmes dérivés diphénylés "pontés" par une liaison éthylénique.

Cependant, leur conclusion repose sur peu de résultats expérimentaux. En particulier, les diverses conformations géométriques que peut prendre la molécule de diphénylamine n'ont pas été envisagées, ce qui ne permet pas de suivre l'évolution de la bande de conjugaison dans les diphénylamines diversement substituées (encombrement stérique, par exemple).

Chacune de ces deux séries d'études, trop fragmentaire, ne peut apporter de conclusions définitives sur ce sujet. Nous reprendrons cette question après avoir synthétisé un certain nombre de diphénylamines dont les différentes structures géométriques nous permettront de circonscrire le problème de la conjugaison.

Nous n'avons pu trouver, dans la littérature, d'études effectuées sur les diphénylamines par spectrographie infrarouge ou RMN qui puissent apporter une confirmation de la transmission des effets électroniques par l'orbitale de l'azote.

Toutefois, il est intéressant de noter, en infrarouge, les positions des absorptions des groupements N-H, C=O et C_{ar}-N et de comparer les fréquences d'absorption de ces groupements à celles connues pour les anilines substituées sur le cycle et sur l'azote. Cependant, dans leurs études IR, A. BALASUBRAMANIAN et coll. (15), L. SOBCZYK et coll. (16), D. HADZI et coll. (17) pour la diphénylamine, et G. TOMA et coll. (18), F. RITSCHL et G. KUNKEL (19) pour les anilines N-substituées, se sont surtout attachés à déterminer la position des bandes d'absorption correspondant à ces vibrations mais n'ont pas cherché à mettre en évidence une relation entre la fréquence d'absorption et la transmission des effets électroniques.

En RMN, il y a, à notre connaissance (25), très peu d'études effectuées en ce sens. Nous tenterons, toutefois, de discerner s'il existe ou non une relation qualitative entre l'absorption des protons (de l'amine ou des cycles) et la conjugaison.

- Méthode cinétique :

Cette méthode peut apporter sa contribution à notre étude. En effet, les vitesses d'acylation (L.M. LIVITNENKO et coll.) (20) ou de nitration (T.N. BAKER et coll.)(21) de la p-amino diphénylamine et de la triphénylamine respectivement, permettent d'attribuer au groupement -NH- des propriétés évidentes de relais de conjugaison. La vitesse d'acylation diminue lorsqu'on effectue la réaction sur l'amino-4 nitro-4' diphénylamine. Il en est de même pour la nitration : mononitration rapide, dinitration plus lente nécessitant chauffage et concentration élevée en acide nitrique.

Les résultats apportés par cette étude ne sont que partiels et ne s'appliquent qu'à un domaine restreint de dérivés de la diphénylamine (dérivés pouvant satisfaire à ces réactions). Mais il est certain que, dans quelques cas, la cinétique peut être un additif utile à l'ensemble des moyens envisagés.

- Méthodes physiques structurales (moment dipolaire, effet KERR) :

Bien qu'elles ne puissent apporter d'information directe sur la transmission des effets électroniques, ces méthodes peuvent fournir des renseignements structuraux importants sur la conformation des molécules constituées par deux cycles aromatiques liés par un hétéroatome. Un certain nombre de travaux ont été entrepris par N.J. LEONARD et coll. (22), M. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE et coll. (23), P. BOTHOREL (24) afin de déterminer l'angle C_{ar}-N-C_{ar} et l'angle de torsion des cycles phényles autour du plan C_{ar}-N-C_{ar}. Les valeurs obtenues permettent de prévoir si le recouvrement orbital cycles-atome pont est possible.

Toutefois, ces calculs théoriques ne doivent pas être considérés de façon absolue mais uniquement comme une possibilité d'interpréter les résultats expérimentaux. En effet, certaines incompatibilités théoriques que signale P. BOTHOREL au sujet de la diphénylamine doivent nous mettre en garde sur les conclusions tirées de ces méthodes.

MOYENS MIS EN OEUVRE POUR ABORDER LE PROBLEME DE LA CONJUGAISON DANS LES DIPHENYLAMINES.

I. - Synthèse des dérivés de la diphénylamine .

La synthèse de ces dérivés ayant pour but une étude spectrographique, nous avons cherché à ce qu'elle corresponde à l'élaboration de structures déterminées :

- diphénylamines alcoylées et acylées,
- acides diphénylamines carboxyliques-2 alcoylés et acylés.

Dans chaque cas, nous avons créé des contraintes stériques au niveau des groupements fonctionnels afin de modifier l'orientation des orbitales π ou p des différentes parties de la molécule, provoquant ainsi des perturbations dans les orbitales moléculaires susceptibles de transmettre la conjugaison.

II. - Etude ultraviolette comparée de la diphénylamine et des dérivés analogues.

- Conjugaison de l'atome d'azote et du cycle aromatique :

Nous rappellerons la possibilité de conjugaison de l'atome d'azote et du cycle phényle en comparant les propriétés spectrales de l'aniline et du benzène. L'étude UV de l'aniline en milieu acide nous permettra de confirmer cette hypothèse et nous étendrons à la diphénylamine les résultats obtenus dans le cas de l'aniline. Il sera donc possible de conclure à la présence, dans la molécule de diphénylamine, d'une orbitale moléculaire susceptible de transmettre les effets électroniques.

- Analogies et différences spectrales entre l'aniline et les molécules isoélectroniques (même nombre d'électrons π ou p) :

Nous relèverons l'analogie existant entre les spectres de

l'aniline et du styrène et nous comparerons ces spectres à ceux des phénols, thiophénols et autres composés pouvant apporter certaines confirmations sur les interactions électroniques d'un cycle benzénique et d'un groupe substituant.

- Analogies et différences spectrales entre la diphénylamine et les stilbènes (cis et trans) :

Nous reprendrons, pour cette série de composés, la même étude et nous comparerons leur spectre à ceux de l'oxyde de phényle, du diphénylméthane, du sulfure de phényle et de la diphénylphosphine.

Les éléments fournis par cette étude nous permettront de dégager l'importance du doublet de l'azote dans l'aniline et ses dérivés et le rôle supplémentaire que jouent les liaisons π du cycle phényle dans la N-phénylaniline, c'est-à-dire dans la diphénylamine.

- Corrélations avec les dérivés isoélectroniques à structure rigide :

Nous compléterons la partie précédente par l'examen des spectres de dérivés tels que l'acridan, l'iminodibenzyle, le carbazole, le dibenzo-2,3 -6,7 cycloheptatriène-2,4,6 et de leurs homologues partiellement saturés.

- Spectres des alcoyl-diphénylamines : transmission et inhibition des effets électroniques :

Les exemples choisis permettront de vérifier les premiers résultats obtenus dans les paragraphes précédents. En particulier, nous pourrons montrer l'évolution que subit la bande de conjugaison en fonction de l'encombrement stérique et discuter de l'effet apporté par les substituants sur la position de cette transition.

- Confrontation des résultats obtenus et de la géométrie du squelette moléculaire de la diphénylamine :

La présence d'une bande de conjugaison dans le spectre des diphénylamines implique la possibilité de recouvrement des orbitales π et p, donc une certaine géométrie moléculaire. Nous vérifierons que les

conformations mentionnées dans la littérature sont susceptibles de satisfaire notre hypothèse et de confirmer nos résultats.

III. - Spectres UV des diphénylamines substituées par un groupement attracteur d'électrons.

L'exposé de ce chapitre nous permettra de vérifier que la transition correspondant à la bande de conjugaison peut être influencée par les groupements attracteurs d'électrons ($-COCH_3$, $-COOH$, $-NO_2-$). Toutefois, la position du groupement accepteur sur le noyau aromatique nous conduit à distinguer les cas suivants :

A)- Acyl-4 diphénylamines :

Pour ces dérivés, nous devrons examiner les différents points :

- Le spectre expérimental peut-il résulter de la superposition des spectres de plusieurs chromophores indépendants ? (aniline-acétophénone, diphénylamine-acétophénone, par exemple).

- Influence de l'encombrement stérique : les diverses possibilités d'encombrement stérique au niveau de l'atome d'azote (cycle acylé et cycle non acylé) et de la fonction cétonique seront envisagées. Dans chaque cas, nous suivrons l'évolution de la bande de conjugaison et nous montrerons qu'elle est liée à la déformation du squelette moléculaire, c'est-à-dire à la perturbation de l'orbitale moléculaire assurant la transmission des effets électroniques.

B) - Acyl-2 diphénylamines :

La présence de la liaison hydrogène intramoléculaire modifie l'allure générale du spectre UV. Nous devrons caractériser à nouveau les différentes bandes d'absorption :
- par analogie avec les spectres des anilines o-substituées,
- par analogie avec les spectres des acyl-2 carbazoles et acyl-2 acridans.

Il sera alors intéressant de savoir si la transition attribuée au chromophore du type diphénylamine est toujours présente dans les acyl-2 diphénylamines et si elle est susceptible de subir les mêmes modifications que dans le cas précédent.

C) - Acyl-3 diphénylamines :

Nous établirons une étude parallèle de ces dérivés et des acyl-carbazoles et nous constaterons que, par sa position, le groupement acylé en -3 ne perturbe pas la bande de conjugaison et ne modifie donc pas l'orbitale moléculaire assurant les effets électroniques.

D) - Acides diphénylamines carboxyliques-2 substitués :

Dans cette série de composés, nous retrouverons les caractéristiques mentionnées pour les acyl-2 diphénylamines. Toutefois, nous avons repris ce type de composés dans le but de substituer, en position para, le cycle ne portant pas la fonction acide par le groupement attracteur acétyle.

En fonction de cette donnée structurale (chélation), nous étudierons le comportement de l'orbitale de l'atome d'azote et l'importance qu'il peut avoir dans la conjugaison.

IV. - Spectres infrarouges et RMN des dérivés de la diphénylamine.

L'ensemble des dérivés de la diphénylamine (alcoylés et acylés) a fait l'objet d'une étude infrarouge et RMN dans le but de relier les informations fournies par les spectres de ces composés au problème de la transmission de la conjugaison.

a) - Infrarouge :

- Attribution des bandes de vibrations de la diphénylamine :

Dans cette partie, nous avons essayé d'attribuer chaque absorption à un mode de vibration caractéristique d'une liaison présente dans la molécule. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux vibrations N-H, C=O et C_{ar}-N.

- Spectres des alcoyl-diphénylamines :

Nous avons cherché à caractériser, à partir des résultats spectraux, l'état d'hybridation de l'atome d'azote dans la diphénylamine et les alcoyl-diphénylamines, ou à défaut à observer un changement dans l'état d'hybridation en passant de la diphénylamine aux diphénylamines encombrées.

- Spectres des acyl-diphénylamines :

La présence d'un groupement fortement attracteur d'électrons dans ces molécules peut modifier le mode de vibration des liaisons et en particulier, s'il y a conjugaison, perturber les vibrations C=O, C_{ar}-N et N-H. Nous avons donc, pour chaque type de structure moléculaire, établi une relation qualitative entre les positions d'absorption de ces vibrations et les interactions "orbitale π des cycles - orbitale p de l'atome d'azote". De plus, des liaisons hydrogènes intramoléculaires ont pu être mises en évidence et caractérisées de façon certaine, apportant au problème de la conformation de quelques diphénylamines une solution partielle.

b) - R M N :

A partir des spectres RMN, nous essayerons de relier la position du signal du proton de l'azote à la facilité de la transmission des effets électroniques. Dans certains cas, nous tenterons d'élucider l'absorption des protons aromatiques et d'attribuer leur position aux effets conjugatifs présents dans la molécule.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) H. VESCHAMBRE, G. DAUPHIN et A. KERGOMARD
Bull. Soc. chim. 1966, 1, 336
Bull. Soc. chim. 1967, 1, 134

(2) P.P. SHORYGIN et B.V. LOPATIN
Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. 1967, 6, 1325

(3) V.A. IZMAIL'SKII et A.M. SIMONOV
Zh. obshch. Khim. 1946, 26, 1659 et 1667

(4) V.A. IZMAIL'SKII et P.F. POLEVSHCHIKOV
Proc. Acad. Sci. USSR, Doklady chemistry 1964, 159, (1,6) 132

(5) F. MONTANARI
Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna 1959, 17, (2) 33

(6) M.G.W. BELL, M. DAY et A.T. PETERS
J. chem. Soc. (c) 1967, 132

(7) A.T. BALABAN, P.T. FRANGOPOL, M. MARCULESCU et J. BALLY
Tetrahedron 1961, 13, 258

(8) P. GRAMMATICAKIS
Bull. Soc. chim. 1954, 99, 1373

(9) P.M. BUGAI, V.N. KONEL'SKAYA, L.M. BAZHENOVA, A.A. GOL'BERKOVA et I.I. NAIDENOVA
Russian J. phys. Chem. 1963, 37, (1) 335

(10) P.M. BUGAI, V.N. KONEL'SKAYA, A.S. GOL'BERKOVA et L.M. BAZHENOVA
Russian J. phys. Chem. 1962, 36, (2) 1203

(11) L.I. LAGUT'SKAYA et V.I. DANILOVA
J. struct. Chem. USSR 1965, 6, (4) 561

(12) V.E. MERKEL
Ber. physik. Chem. 1965, 69, (8) 716

(13) H.H. JAFFE
J. chem. Phys. 1954, 22, 1430

(14) L. SOBCZYK et A. KOLL
Bull. Acad. Polonaise sci. 1965, 13, (2) 97

(15) A. BALASUBRAMANIAN, J.B. CAPINDALE et W.F. FORBES
Canad. J. Chem. 1964, 42, (12), 2674

(16) L. SOBCZYK, A. KOLL et Z. MALARSKI
Bull. Acad. Polonaise sci. 1965, 13 (6) 403

(17) D. HADZI et M. SKRBLJAK
J. chem. Soc. 1957, 843

(18) G. TOMA et A.T. BALABAN
Tetrahedron (Memorial Volume to H. STEPHEN) 1966, 22 (suppl. 7) 9

(19) F. RITSCHL et G. KUNKEL
Z. phys. Chem. 1965, 47, 129

(20) L.M. LITVINENKO et N.F. LEVCHENKO
J. gen. Chem. (URSS) 1960, 30 (8) 2687

(21) T.N. BAKER, W.P. DOHERTY Jr, W.S. KELLEY, W. NEWMEYER, R.E. SPALDING , R.I. WALTER et J.E. ROGERS
J. org. Chem. 1965, 30, 3714

(22) N.J. LEONARD et L.E. SUTTON
J. chem. Soc. 1948, 1564

(23) M. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE
J. chem. Soc. 1960, 3600

R.J.W. LE FEVRE et J.D. SAXBY
J. chem. Soc. (B) 1966, 1064

(24) P. BOTHOREL
C.R. Acad. Sci. 1960, 251 (2) 1628

(25) R.D. ALLENDOERFLER, G. SMITH et R.I. WALTER
J. phys. Chem. 1968, 72, (4) 1217

CHAPITRE I

SYNTHESES D'ACYL-DIPHENYLAMINES

L'étude de la transmission des effets électroniques que peut assurer un atome d'azote situé entre deux noyaux aromatiques nous a conduits à synthétiser diverses acyl-diphénylamines substituées. Il nous a paru nécessaire :

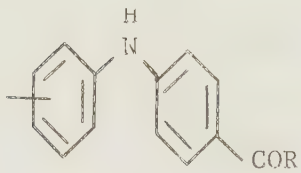
1° - d'attribuer les positions privilégiées -2 et -4 (-o et -p par rapport au groupe amino) au groupement attracteur d'électrons (acyl) pour qu'il conserve son effet conjugatif avec le doublet libre p de l'azote, et de vérifier que ce même groupement en position -3 (méta) ne crée pas un déplacement électronique important.

2° - de favoriser le transfert de charge à travers l'édifice moléculaire par l'introduction de substituants donneurs d'électrons.

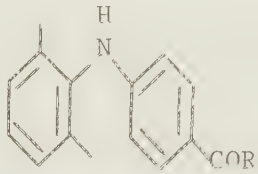
3° - d'orienter la synthèse de ces composés suivant des schémas qui puissent conférer au squelette moléculaire des particularités géométriques certaines et nettement différenciées.

Nous avons donc été amenés à étudier les diverses structures représentées par les formules 1 à 13 et à synthétiser les dérivés de la diphénylamine les reproduisant aussi parfaitement que possible.

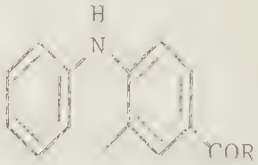
- <u>Acyl-4 diphénylamines</u> :



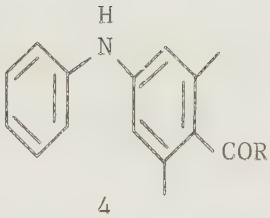
1



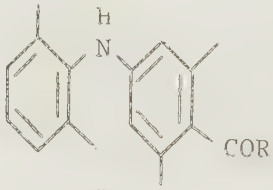
2



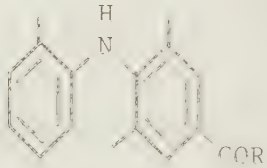
3



4



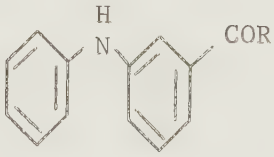
5



6

R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5

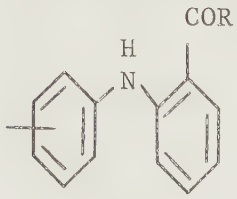
- <u>Acyl-3 diphénylamines</u> :



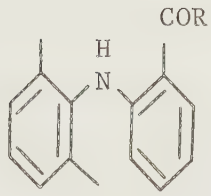
7

R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5

- Acyl-2 diphénylamines :



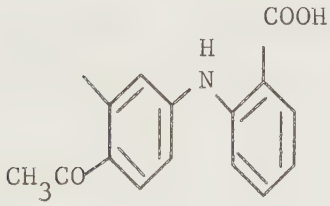
8



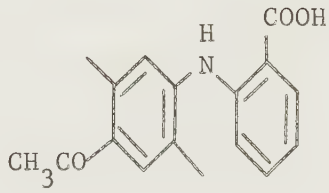
9

R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5

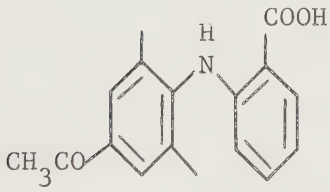
- Acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2 :



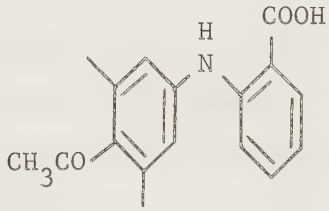
10



11



12



13

Nous avons ainsi envisagé les différentes possibilités d'encombrement stérique autour de l'atome d'azote et du groupement attracteur et, dans les deux derniers cas, nous avons assuré la rigidité d'une partie du système moléculaire par liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène de l'amine et l'oxygène du carbonyle.

METHODES DE SYNTHESES DES ACYL-DIPHENYLAMINES SUBSTITUEES.

Les dérivés acylés de la diphénylamine sont obtenus à partir de synthèses très différentes qui, dans la plupart des cas, ne peuvent servir de méthode générale d'élaboration des divers composés que nous désirions atteindre. Parmi ces méthodes, nous citerons :

- des synthèses diverses correspondant soit à des sous-produits réactionnels, soit à des intermédiaires stables et isolables qui conduisent à des hétérocycles azotés.
- les essais d'acylation de la diphénylamine par réaction de Friedel et Crafts.
- les réactions de métallation de la diphénylamine.
- l'action des organo-lithiens sur les acides diphénylamines carboxyliques.
- la déthiolation des acyl-phénothiazines.
- les réactions de condensation du type de ULMANN.

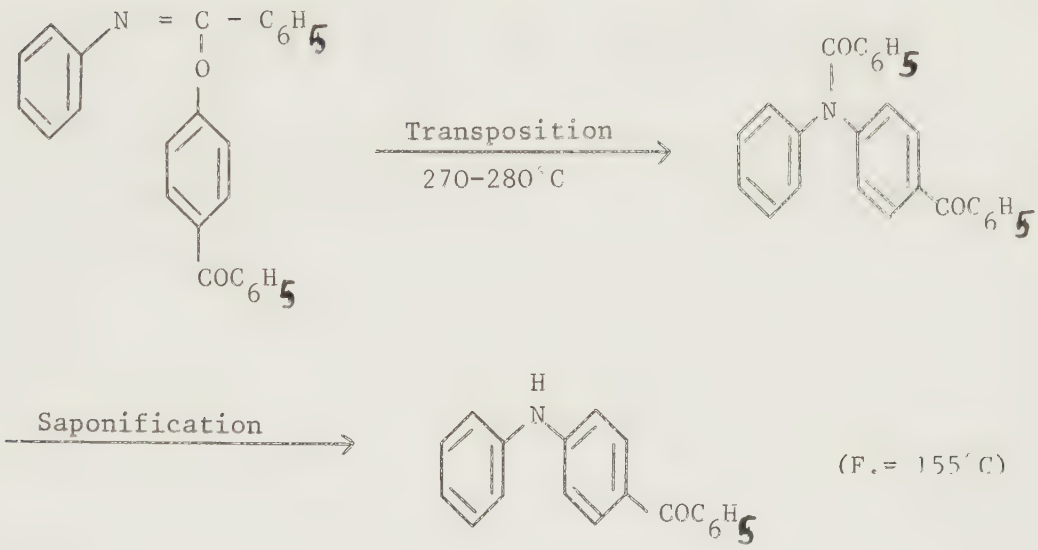
Nous avons plus particulièrement retenu les trois dernières méthodes car elles permettent d'obtenir, à partir de composés relativement simples et d'usage courant, les différents squelettes moléculaires servant de base à l'étude spectrographique que nous avons effectuée. Les trois premiers moyens de synthèse furent rapidement éliminés du fait de leur domaine d'application restreint, comme nous allons le montrer.

I. - Synthèses diverses :

- M.P. LIPPNER et M.L. TOMLIMSON (1) ont obtenu la benzoyl-4 diphénylamine au cours de la transposition de CHAPMAN du N-phénylbenzimidate de p-benzoyl phényl suivie de la saponification du groupement N-benzoyl.

$$C_6H_5NHCOC_6H_5 + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5-N=\underset{Cl}{C}-C_6H_5$$

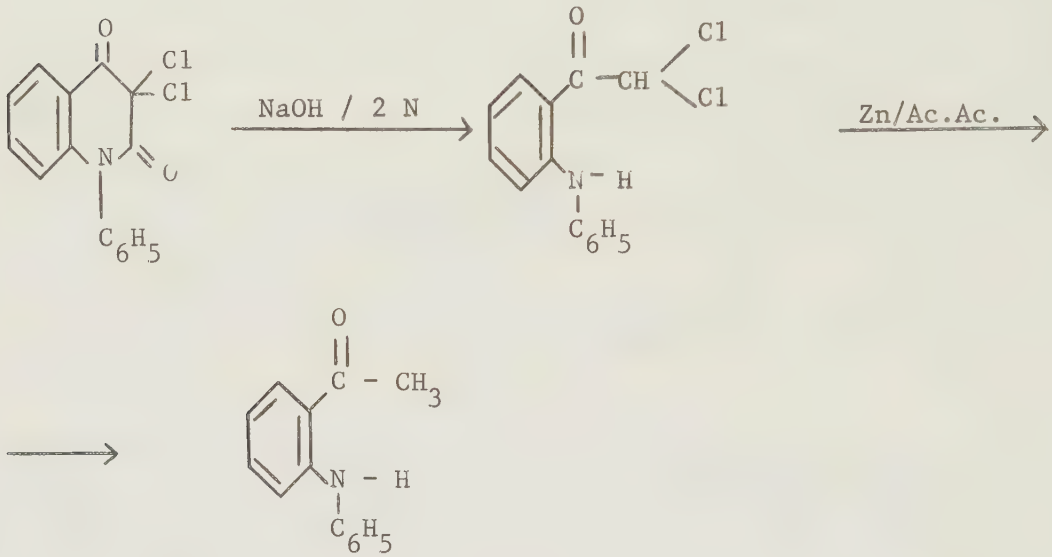
$$C_6H_5-N=\underset{Cl}{C}-C_6H_5 + p\text{-}HO\text{-}C_6H_4\text{-}COC_6H_5 \longrightarrow$$



Nous n'avons pas suivi ce mode de synthèse car les produits de départ, N-benzoyl-aniline et p-hydroxy-benzophénone devraient être diversement substitués au préalable et correspondre pratiquement à ceux mis en jeu dans la méthode de condensation. De plus, les étapes de synthèse sont allongées par rapport aux autres méthodes.

- Th. KAPPE et E. ZIEGLER (2), dans une étude sur les hétérocycles azotés du type acridan et carbazole, ont synthétisé les dérivés acétylés respectivement en -4 et en -1, à partir de dérivés cycliques dichloromalonyles qui hydrolysés par une solution de soude (2 N) subissent une scission et donnent les composés dichloroacétyles correspondants. Ainsi, la phényl-1 dichloro-3,3 dioxo-2,4 tétrahydro-1,2,3,4 quinoline, traitée par la soude, fournit la dichloroacétyl-2 diphényl-

amine qui, à son tour, subit une déshalogénation hydrogénante par le Zinc/acétique en milieu éthanolique et conduit à l'acétyl-2 diphénylamine.



- S.G.P. PLANT et C.R. WORTHING (3) n'obtiennent pas l'acétyl-2 diphénylamine, en traitant le p-sulfonate d'o-acétyl-phényl toluène à l'ébullition avec de l'aniline, bien que le dérivé p-acétyl-phényl leur permette d'isoler dans les mêmes conditions l'acétyl-4 diphénylamine : le composé obtenu étant l'o-(phényliminoéthyl-1) phénol.

- H.JENSEN et coll. (4,5) signalent, dans les synthèses de dérivés de l'acridine, des intermédiaires acylés ou formylés en -2 de la diphénylamine. Mais ces auteurs traitent directement, par l'acide sulfurique concentré en milieu acétique, les résidus correspondant aux acyl-2 ou formyl-2 diphénylamines et n'isolent que les produits de cyclisation (exceptions faites pour l'acétyl-2 nitro-4 diphénylamine et la formyl-2 méthoxy-2' diphénylamine). En particulier, l'acétyl-2 et la benzoyl-2 diphénylamine ne sont pas isolées.

Ainsi, les méthodes de Th. KAPPE et coll. et de H. JENSEN et coll. ne fournissant que les dérivés acylés ou formylés en position -2, restent d'un emploi délicat et, dans le dernier cas, peuvent conduire à des produits de condensation.

Il en est de même pour la méthode proposée par S.G.P. PLANT et coll., valable seulement lorsque le groupement acyle occupe la position para et non la position ortho.

D'autre part, les auteurs mentionnent ces synthèses particulières, mais n'essayent pas de les imposer comme méthode générale d'obtention de dérivés acylés de la diphénylamine.

2. - *Acylation de la diphénylamine.*

L'acylation en position -4 de l'acétanilide par réaction de Friedel et Crafts a été mentionnée depuis longtemps par F. KUNCKELL (6). Le rendement d'environ 60% en produit diacylé permettait d'envisager l'acylation directe de la diphénylamine ou de son dérivé N-acylé. D'autre part, l'acylation, par réaction de Friedel et Crafts, des dérivés N-alcoyl et N-acyl du carbazole conduit aux différents carbazoles C-acylés (7, 8, 9), comme nous le décrirons ultérieurement.

S.G.P. PLANT et C.R. WORTHING (3) reprirent cette étude sur la diphénylamine dans le but d'obtenir les dérivés C-acylés. Cette synthèse n'a pu être généralisée et seule l'acétyl-4 diphénylamine est préparée par réaction de Friedel et Crafts sur la N-benzoyl diphénylamine et non à partir de la N-acétyl. De plus, le rendement de cette opération en produit diacylé est faible : 16%.

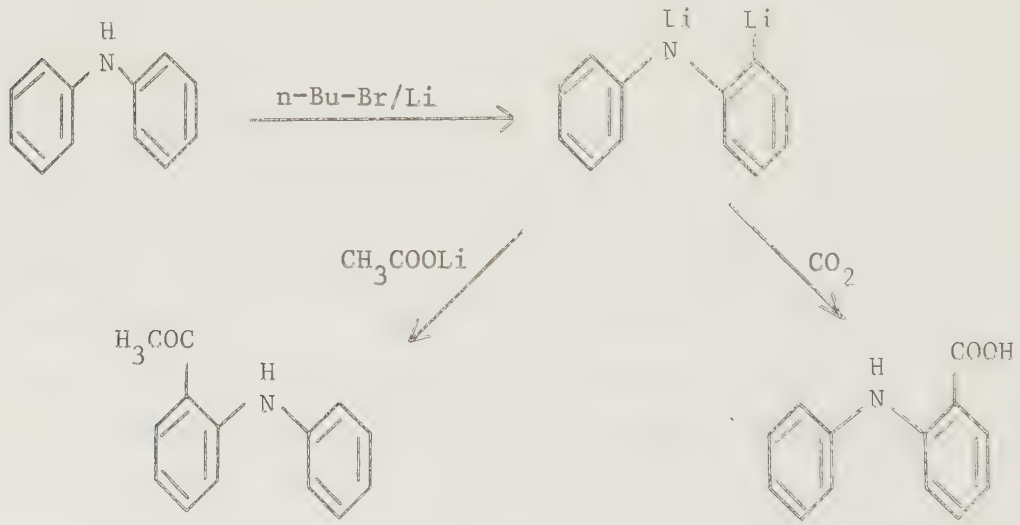
M.P. LIPPNER et M.L. TOMLIMSON (1) signalent aussi l'échec de la réaction d'acylation directe sur la diphénylamine.

Nous avons repris ce même travail et, quelles que soient les

conditions expérimentales mises en oeuvre, nous n'avons pu obtenir les dérivés substitués des acyl-4 diphénylamines en particulier. Les résultats peu concluants de l'acylation et la diversité d'autres modes de préparation (1,10) nous ont amenés à envisager la synthèse par métallation de la diphénylamine.

3. - *Métallation de la diphénylamine.*

Dans une étude sur la métallation par le n-butyl lithium, H. GILMAN, G.E. BROWN et coll. (11) montrent que certains alcools et amines aromatiques primaires, secondaires et tertiaires subissent une interconversion hydrogène-métal à la fois sur l'atome d'hydrogène fonctionnel et sur l'atome d'hydrogène cyclique situé en ortho. En particulier, ces auteurs, par métallation de la diphénylamine et de la triphénylamine avec le n-butyl lithium suivie d'une carbonatation, isolent l'acide diphénylamine carboxylique-2 et un mélange d'acides dérivés de la triphénylamine qu'ils n'arrivent pas à séparer. D'autre part, la métallation de la phénothiazine en position -1 conduisant par action de l'acétate de lithium à l'acétyl-1 phénothiazine (12), nous permettait d'espérer que la position -2 de la diphénylamine pourrait être acylée par cette voie.



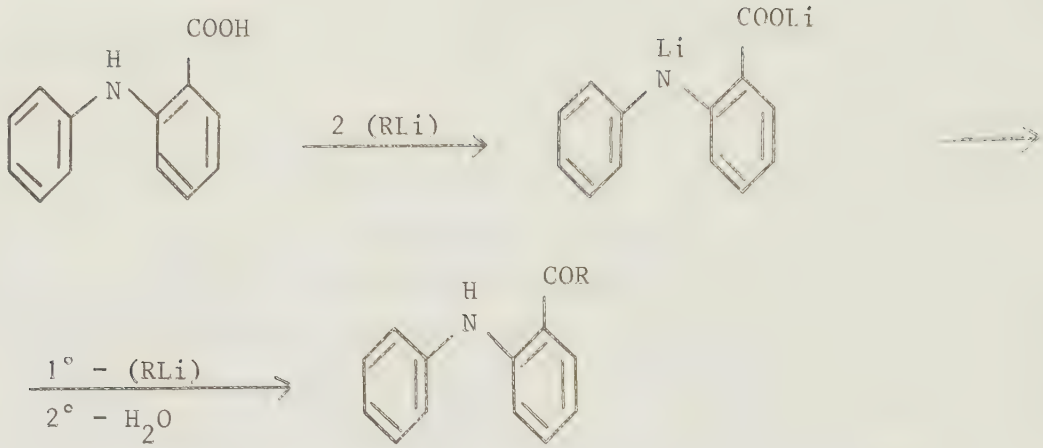
Tous les essais furent négatifs. La diphénylamine métallée ne réagit pas avec l'acétate de lithium et, après hydrolyse, la diphénylamine libre est retrouvée en totalité.

4. - Action des organo-lithiens sur les acides diphénylamines carboxyliques.

Nous avons alors repris la métallation, non sur la diphénylamine, mais sur l'acide diphénylamine carboxylique-2. En effet, J.D.BILLIMORIA et N.F. MACLAGAN (13) obtiennent l'acétyl-1 cyclohexanol avec un bon rendement en traitant l'acide correspondant par une solution éthérée de méthyl-lithium. D'autre part, les résultats que nous avons obtenus par action d'un organo-lithien sur l'acide o-amino benzoïque nous ont permis d'envisager ce mode de synthèse pour les dérivés acylés en -2 de la diphénylamine. L'acide diphénylamine carboxylique-2 a été synthétisé par condensation du bromobenzène et de l'acide anthranilique (J. HOUBEN et W. BRASSERT) (14) ; une synthèse analogue est signalée par F. ULMANN (15) à partir de l'acide o-chlorobenzoïque et de l'aniline (16, 17).

Malgré la liaison hydrogène intramoléculaire entre l'hydrogène de la fonction amine et l'oxygène du groupement carbonyle, la métallation de l'azote s'effectue rapidement et les proportions molaires de lithium métal/acide diphénylamine carboxylique-2 doivent être voisines de 7/1 ; ce qui correspond encore à un excès de 1 mole de lithium par rapport à la quantité stoechiométrique de 6/1.

Nous avons pu isoler par cette méthode les acétyl-2, propionyl-2 diphénylamines avec des rendements respectifs de l'ordre de 33%, 22%, et 48%. Bien que ceux-ci ne soient pas très élevés, la synthèse peut être appliquée aux acides correspondants substitués.

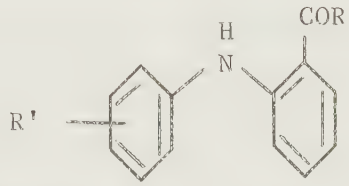


(R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5)

Les synthèses d'acyl-2 diphénylamines substituées effectuées par action d'alcoyl-lithium sur l'acide correspondant nous conduisent, dans les cas où la réaction est possible, aux cétones avec des rendements (30 - 50%) en général supérieurs à ceux obtenus par les méthodes de condensation. D'autre part, cette voie nous a permis de préparer, avec beaucoup plus de facilité que par condensation, les benzoyl-2 diphénylamines. Mais la méthode de synthèse n'a pu être généralisée ni étendue aux acides diphénylamines carboxyliques-2 substitués par plusieurs radicaux (méthyle ou méthoxy) créant un encombrement stérique supplémentaire autour de l'azote, ni aux acides carboxyliques-4.

Le Tableau I rassemble les acyl-2 diphénylamines obtenues par action des organo-lithiens sur l'acide diphénylamine carboxylique-2.

TABLEAU I. -



R'		R	Point de fusion ou d'ébullition
2'	4'	2	
		CH_3	64°C
		C_2H_5	$Eb_{0,5}$ = 168°C
		C_6H_5	$Eb_{0,2}$ = 200°C (F. = -10°C)
OCH_3		CH_3	70°C
CH_3		C_6H_5	62°C
	CH_3	C_6H_5	59°C
OCH_3		C_6H_5	$Eb_{0,25}$ = 240°C
OCH_3		C_2H_5	$Eb_{0,15}$ = 164°C

Cette méthode s'est avérée rapide, mais elle n'a pu, à elle seule, conduire à tous les édifices moléculaires envisagés, bien que les divers acides diphénylamines carboxyliques-2 soient accessibles comme nous le verrons ultérieurement.

5. - Déthiolation des acyl-phénothiazines.

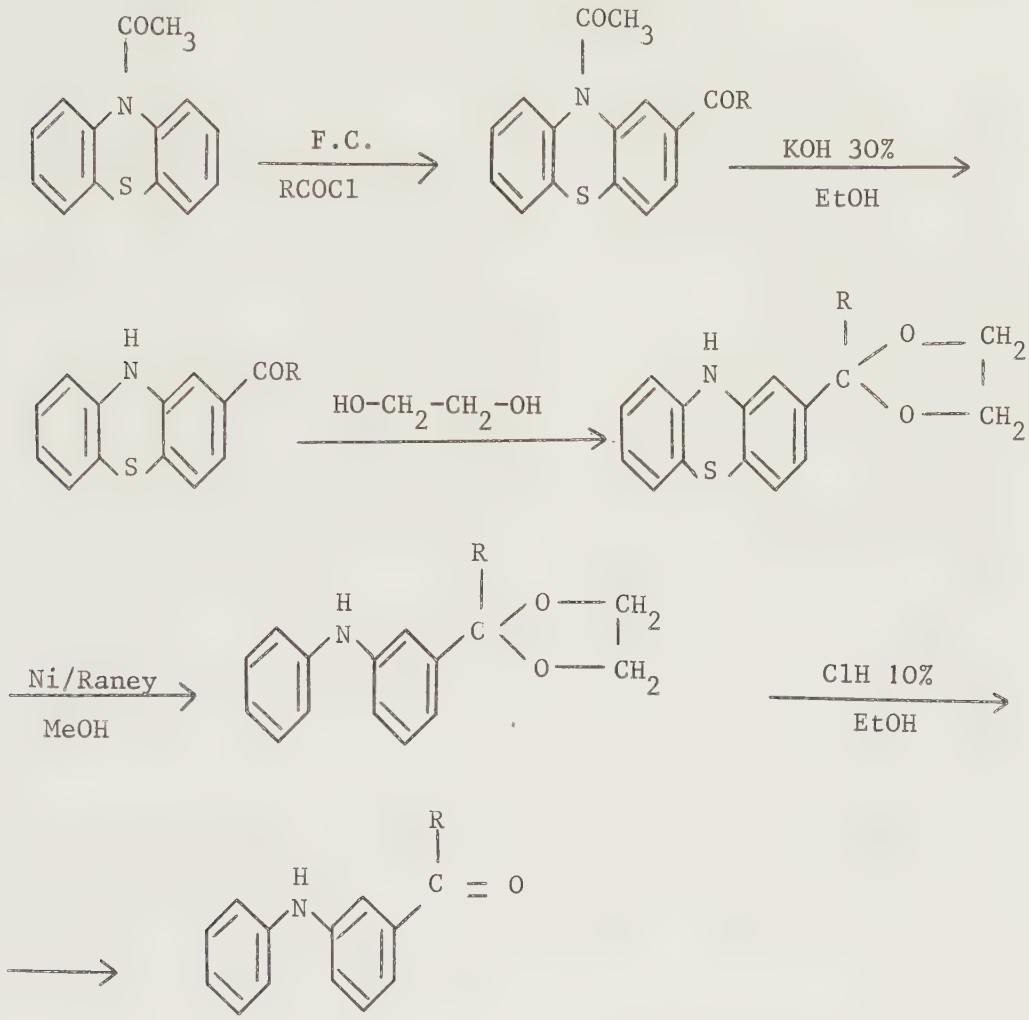
K.H. SHAH et coll. (18) déthiolent la phénothiazine en diphénylamine ; de même, M. SY (19) obtient des diacides ω-arylaliphatiques, du type HOOC-C_6H_4-$(CH_2)_n$-COOH (n = 7, 8), par réduction désulfurante du noyau du thiophène au moyen de l'alliage de Raney avec des rendements de l'ordre de 80%. Ce procédé d'élimination de l'atome de soufre a été repris par G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et R. GREZE (20) pour caractériser les diverses alcoyl et diacyl phénothiazines en les comparant aux dérivés correspondants de la diphénylamine.

Nous avons synthétisé les acyl-2 phénothiazines par réaction de Friedel et Crafts sur la N-acétyl phénothiazine (21). La réaction désulfurante (20) ne s'effectue pas sur les dérivés acylés et empêche l'ouverture directe du cycle de la phénothiazine ; il n'y a donc pas formation d'acyl-3 diphénylamines. G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et A. MISON (22) ont éprouvé les mêmes difficultés lors des essais de condensation d'acyl-2 phénothiazines et d'halogénures de diméthylamino-alcoyle. SCHMITT (23) et ses collaborateurs ont alors, dans ce dernier cas, bloqué la fonction cétonique par cétalisation ou par imination et ont obtenu les résultats attendus.

Nous avons suivi ce procédé et comme l'ont fait G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et R. GREZE (20), nous avons traité non pas les acyl-2 phénothiazines directement par l'alliage Ni/Raney mais les éthylène-cétal des acyl-2 phénothiazines. Par ce moyen, nous obtenons les éthylène-cétal des acyl-3 diphénylamines.

Comme les éthylène-cétal des acyl-phénothiazines, les dérivés correspondants de la diphénylamine sont très sensibles à l'hydrolyse acide, ce qui permet d'effectuer cette dernière étape très rapidement et quantitativement. Au cours des différentes étapes réactionnelles, on peut isoler chacun des produits cités ci-dessus avec des rendements variant entre 60 et 100%.

Nous pouvons résumer schématiquement la suite des opérations et consigner dans le Tableau II les produits isolés (17, 24, 25).

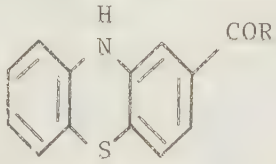
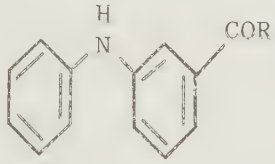
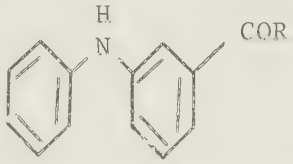


(R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5)

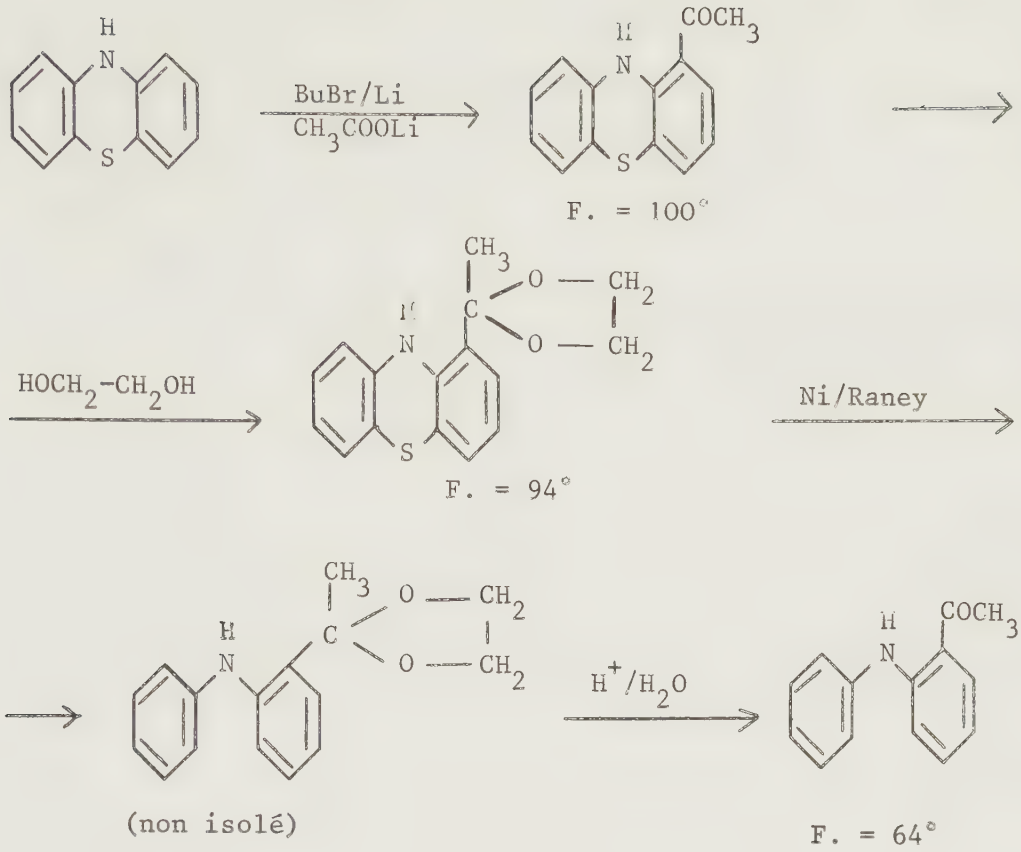
Nous avons repris la réaction de déthiolation sur les acyl-1 phénothiazines (12). Les mêmes problèmes se sont manifestés, c'est-à-dire, la réaction désulfurante ne peut avoir lieu que sur l'éthylène cétal de l'acyl-1 phénothiazine et les conditions d'isolement et d'hydrolyse des cétals sont identiques à celles des acyl-2 phénothiazines

et des acyl-3 diphénylamines.

TABLEAU II. -

Produits isolés	CH_3		C_2H_5		C_6H_5	
	F.	Rdt	F.	Rdt	F.	Rdt
	193°	75%	173°	75%	184°	
Ethylène-cétal (phénothiazine)	121°	80%	128°	75%	172°	70%
Ethylène-cétal de 	121°	92%	non isolé		149°	90%
	92°	100%	107°	100%	75°	100%

De cette façon, nous avons pu isoler l'acétyl-2 diphénylamine. Par contre, la déthiolation des éthylène-cétal des propionyl-1 et benzoyl-1 phénothiazines n'a pas permis d'obtenir les acyl-2 diphénylamines correspondantes.



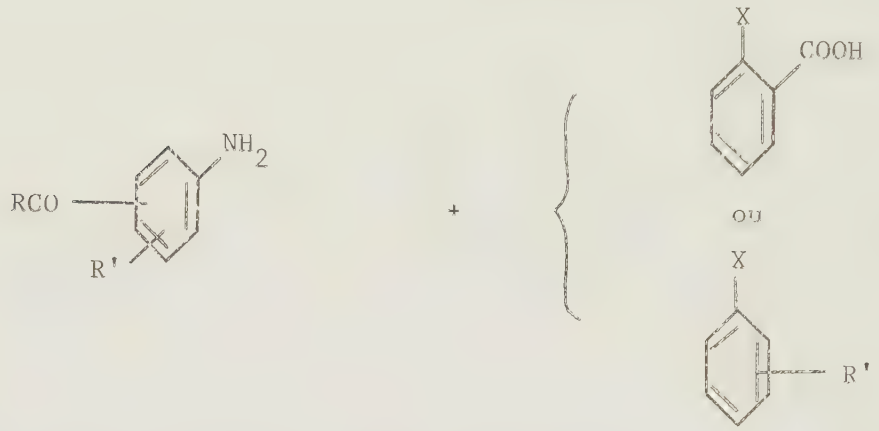
La principale difficulté, qui ne nous a pas permis d'étendre cette synthèse aux dérivés acylés substitués, réside dans l'obtention et la conservation des intermédiaires correspondants aux éthylène-cétals.

6. - *Réactions de condensation* :

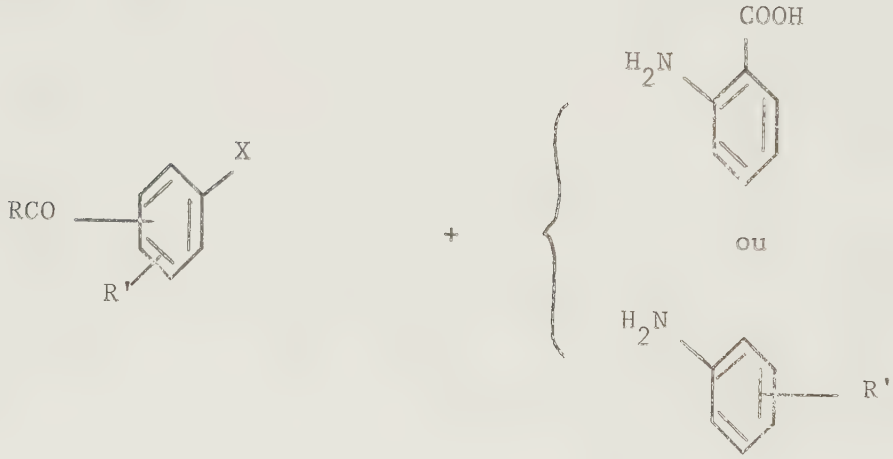
Bien que les deux dernières méthodes conduisent à certains dérivés acylés reproduisant les structures envisagées au début de cette étude, la plupart de celles-ci ne purent être élaborées qu'à l'aide des réactions de condensation d'arylamines et d'halogéno-benzènes. Ce type de condensation a d'ailleurs donné lieu à un grand nombre de synthèses de diphénylamines substituées et a été mentionné dès 1907 par ULMANN (26).

Nous pouvons classer les réactions de condensation en deux types, schématisés ainsi :

- Condensation d'une amino phényl cétone et d'un halogénure de phényle.



- Condensation d'une halogéno phényl cétone et d'un dérivé de l'aniline.



X = Cl, Br

R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5

R' = H, CH_3, $-O-CH_3$

(R et R' correspondent à des mono-, di- ou tri-substitutions).

D'une façon générale, ces réactions sont catalysées par le cuivre réduit en poudre et l'iodure cuivreux, effectuées en présence de carbonate de potassium anhydre et, dans certains cas, en présence d'un solvant hydroxylé de point d'ébullition relativement élevé. Les réactions sont maintenues à des températures comprises entre 130-240°C.

On peut apporter certaines modifications, comme l'utilisation :

- du sel de potassium des acides mis en jeu (3, 27)
- de l'acétate de sodium ou de potassium à la place du carbonate alcalin.

Les solvants possibles et le plus couramment employés sont : le cyclohexanol (3), les alcools isoamylique et amylique. Le milieu réactionnel peut aussi jouer le rôle de solvant, surtout lorsque l'un des réactifs est liquide (dérivés de l'aniline en particulier).

Les schémas réactionnels précédents permettent d'obtenir soit directement les acyl-diphénylamines, soit les acides acyl-diphénylamines carboxyliques-2 qui sont ensuite décarboxylés par chauffage sous vide (15-25 mm Hg) entre 230-250°C (3, 26).

Nous avons rapporté dans les Tableaux III et IV les réactifs mis en présence lors des synthèses, par condensation, des acyl-diphénylamines.

TABLEAU III. -

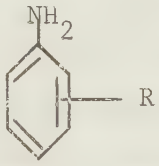
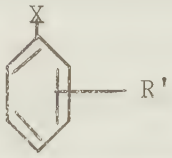
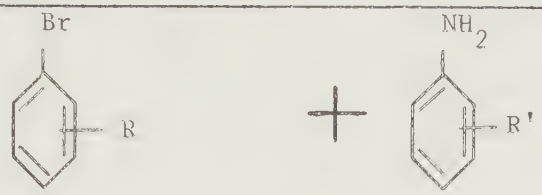
Cétones 					+ 						Acyl-diphénylamines
2	3	4	5	Réf.	X	2'	3'	4'	5'	6'	
	CH_3	$COCH_3$		28	Cl	COOH					ACETYL-4
	CH_3	$COCH_3$	CH_3	29,30	Cl	COOH					
		$COCH_3$			Br	CH_3					
		$COCH_3$			Br			CH_3			
		$COCH_3$			Br			OCH_3			
		$COCH_3$			Br	CH_3		CH_3		CH_3	
	CH_3	$COCH_3$	CH_3		Br			OCH_3			
	CH_3	$COCH_3$	CH_3		Br	CH_3					
	CH_3	$COCH_3$	CH_3		Br	CH_3			CH_3		
	CH_3	$COCH_3$	CH_3		Br	CH_3		CH_3		CH_3	
		COC_2H_5			Br			CH_3			PROPIONYL-4
		COC_2H_5			Br			OCH_3			
$COCH_3$					Br						ACETYL-2
$COCH_3$					Br	CH_3					
$COCH_3$					Br		CH_3				
$COCH_3$					Br			CH_3			
$COCH_3$					Br			OCH_3			
$COCH_3$					Br	CH_3			CH_3		
$COCH_3$					Br	CH_3		CH_3		CH_3	
COC_6H_5					Br						BENZOYL-2
COC_6H_5					Br			OCH_3			

TABLEAU IV. -

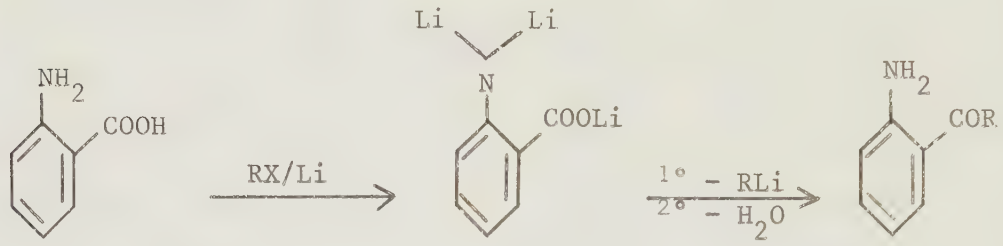
Cétones								Acyl-diphénylamines
								
2	3	4	5	6	Réf.	1'	2'	
		$COCH_3$				NH_2	COOH	ACETYL-4
CH_3		$COCH_3$	CH_3		31	NH_2	COOH	
CH_3		$COCH_3$		CH_3		NH_2	COOH	
CH_3		$COCH_3$		CH_3		NH_2	CH_3	
	$COCH_3$					NH_2	COOH	ACETYL-3
		$COCH_3$				NH_2	$COCH_3$	DIACETYL-2',4

Au cours de ces synthèses, nous avons été amenés à préparer un certain nombre de réactifs dont nous mentionnons, dans la partie expérimentale, le mode d'obtention.

Ainsi, l'o-aminoacétophénone a été préparée suivant la méthode décrite par N. J. LEONARD et S.N. BOYD (32), par nitration directe de l'acétophénone et séparation des isomères o-nitro et m-nitro formés. La réduction de l'isomère ortho est effectuée par l'étain et l'acide chlorhydrique comme le mentionne CAMPS (33). La séparation des deux isomères est assez délicate et le rendement en dérivé o-nitré se situe aux environs de 35%. Le résultat de la réduction ne conduit qu'à 65%

d'o-aminoacétophénone, ce qui correspond, à partir de l'acétophénone, à un rendement global de 20 à 25% environ.

Il nous a paru préférable de synthétiser directement les o-amino phényl cétones par action, sur l'acide o-aminobenzoïque, des organo-lithiens du type RLi (R = CH_3 et C_2H_5). La mobilité des hydrogènes de la fonction amine nécessite d'effectuer la métallation en présence d'un excès d'organo-lithien.



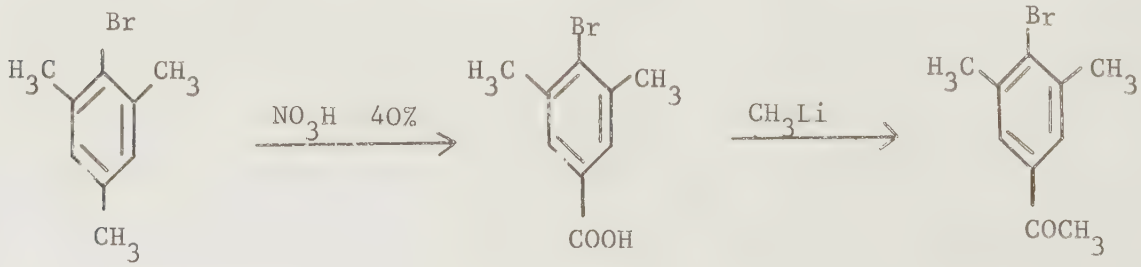
R = CH_3, C_6H_5

X = I, Br

Nous avons isolé, par cette méthode, l'o-aminoacétophénone et l'o-aminobenzophénone avec des rendements respectifs de 45 et 70%.

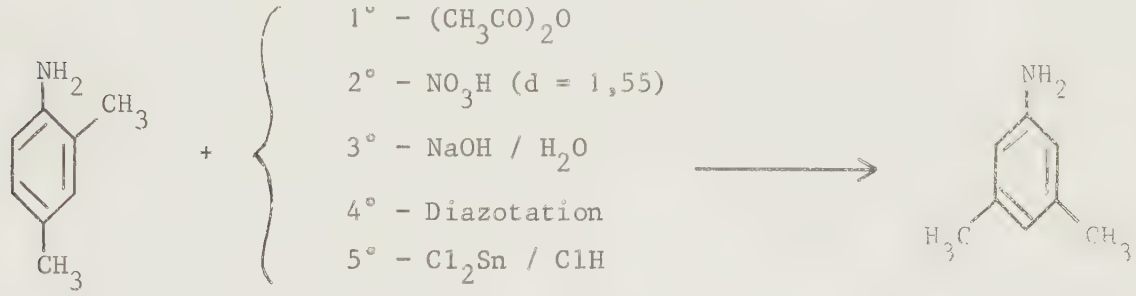
Ce moyen de synthèse nous a permis de préparer la m-bromo-acétophénone par action du méthyl-lithium sur l'acide m-bromobenzoïque avec un rendement de 90%.

A nouveau, l'action du méthyl-lithium sur l'acide diméthyl-3,5 bromo-4 benzoïque (35, 36, 37, 38) s'est révélée très satisfaisante et nous a conduits, avec un rendement de 80%, à la cétone correspondante.

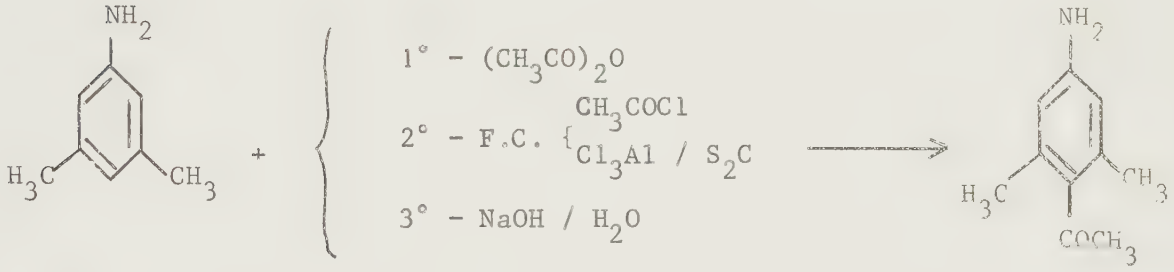


En particulier, nous avons dû suivre, pour obtenir la diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone, une assez pénible succession d'étapes que nous pouvons schématiser de la façon suivante :

- Obtention de la diméthyl-3,5 aniline selon la méthode de A. VAN LOON et coll. (29) à partir de la diméthyl-2,4 aniline.



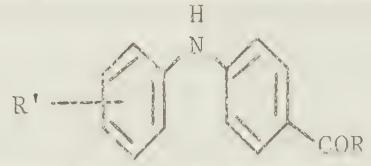
- Réaction de Friedel et Crafts (30) sur la sym acétyl-xylidide (34) obtenue.



Par contre les méthyl-2 amino-4 et diméthyl-2,5 bromo-4 acétophénones sont atteintes sans difficulté par réaction de Friedel et Crafts sur les dérivés aminé et halogéné correspondants (28, 31).

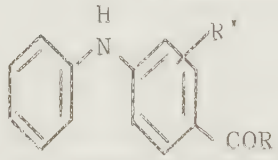
Nous pouvons classer les différentes acyl-diphénylamines obtenues suivant les schémas structuraux qui nous serviront de base dans l'étude spectrographique de ces dérivés. (Tableaux V à IX).

TABLEAU V. - Structures 1 et 2.



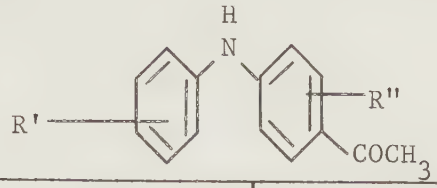
R'			R	Pt F. (°C)	Ref.
2'	4'	6'	4		
			CH_3	112,5	3,10
			C_2H_5	132	
			C_6H_5	154	1
CH_3			CH_3	96	
	CH_3		CH_3	115	
	OCH_3		CH_3	116	10
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	113	
	CH_3		C_2H_5	119	
	OCH_3		C_2H_5	121	

TABLEAU VI. - Structures 3 et 4.



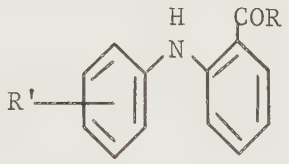
R'				R	Fusion (°C)
2'	3'	5'	6'	4	
	CH_3			CH_3	97,5
CH_3		CH_3		CH_3	106
CH_3			CH_3	CH_3	93,5
	CH_3	CH_3		CH_3	65

TABLEAU VII. - Structures 5 et 6.



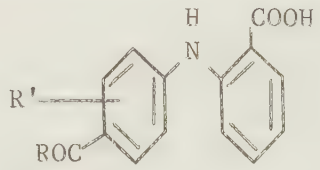
R'				R''				Pt F. (°C)
2'	4'	5'	6'	2	3	5	6	
CH_3				CH_3			CH_3	128
	OCH_3				CH_3	CH_3		$Eb_{0,5}$ = 210
CH_3					CH_3	CH_3		90
CH_3		CH_3			CH_3	CH_3		115
CH_3	CH_3		CH_3		CH_3	CH_3		136
$COCH_3$								132,5

TABLEAU VIII. - Structures 8 et 9.



R'					R	Pt de F. ou Pt d'Eb.
2'	3'	4'	5'	6'	2	
		CH_3			CH_3	$Eb_{0,5}$ = 200
		OCH_3			CH_3	69
	CH_3				CH_3	$Eb_{0,2}$ = 140
CH_3					CH_3	71
CH_3			CH_3		CH_3	81
CH_3		CH_3		CH_3	CH_3	124,5
		OCH_3			C_6H_5	81

TABLEAU IX. - Structures 10, 11, 12, 13.



R	R'				Pt de F. (°C)
4'	2'	3'	5'	6'	
CH_3					179
C_2H_5					160-1
C_6H_5					202
CH_3		CH_3			153
CH_3	CH_3		CH_3		195
CH_3	CH_3			CH_3	235
CH_3		CH_3	CH_3		175

Quel que soit le type de condensation, nous n'avons pu obtenir les acyl-diphénylamines substituées en mettant en jeu, dans les réactions des dérivés chlorés autres que l'acide chlorobenzoïque. Nous nous sommes limités aux dérivés bromés, plus simples à obtenir, pour la synthèse des diphénylamines substituées.

Par ailleurs, lorsque les condensations sont effectuées sans solvant (cas des acyl-diphénylamines substituées) les mélanges réactionnels sont portés à une température plus élevée (200-220°C) que celle correspondant au reflux des alcools amylique ou isoamylique (138°C et 131°C). De ce fait, les rendements en acyl-diphénylamines substituées sont abaissés sérieusement et oscillent entre 15 et 35%. En effet, une quantité non négligeable de goudrons doit être éliminée immédiatement après la condensation, c'est-à-dire au moment de l'extraction. De plus, des produits résineux, de point d'ébullition très élevé (230-250°C sous 1 mm) ou impossibles à distiller, sont abandonnés après le fractionnement

effectué sous pression réduite. La température élevée de la condensation est favorable, dans le cas des dérivés de l'acide benzoïque (acides anthranilique et chlorobenzoïque), à la décarboxylation des réactifs. Le mélange réactionnel est alors modifié. Le reflux du chlorobenzène ou de l'aniline, abaissant la température de condensation, diminue encore les rendements de ces opérations. Dans ces types de réactions, nous avons dû réduire l'intervalle des températures et opérer entre 185-190°C.

SYNTHESES D'ACIDES DIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES ET D'ACYL-CARBAZOLES.

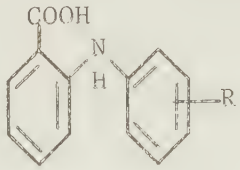
Nous nous bornerons à mentionner le mode d'obtention des dérivés qui nous ont servi de termes de comparaison dans l'étude de la transmission des effets électroniques.

I. Acides diphénylamines carboxyliques substitués et alcoyl-diphénylamines.

a) - Position -2 :

Les acides carboxyliques-2 sont obtenus par réactions de condensation suivant les méthodes précédemment décrites dans le cas des acyl-diphénylamines (3, 14, 40, 48, 49, 50). La décarboxylation conduit alors aux alcoyl-diphénylamines correspondantes.
Le Tableau X rassemble ces dérivés.

TABLEAU X. - Acides diphénylamines carboxyliques-2 substitués et alcoyl-diphénylamines.

R					Références
	F. °C	Rdt	F. °C	Rdt	
CH_3-2	185	85%	41	quant.	26,39,40,41,44
CH_3-4	196	90%	89	quant.	26,39,42,45
CH_3-2,4	185-7	70%	44		26.
CH_3-2,6	198	80%	56	75%	46
CH_3-2,4,6	229	27%	43	90%	
OCH_3-2	176	87%	Eb_{16} - 190 °C		26,43,47
OCH_3-4	181	64%	105	quant.	

b) - Position -3 :

En plus des réactions de condensation déjà mentionnées pour la position -2 (3, 49, 50), nous citerons la réaction effectuée à partir de la N-éthyl phénothiazine (51) métallée par le n-BuLi, carboxylée en position -2 par le CO_2, déthiolée et désalcoylée par l'acide iodhydrique concentré.

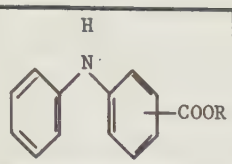
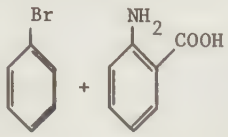
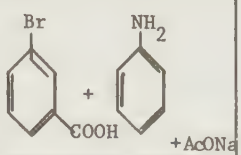
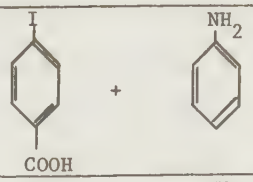
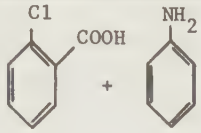
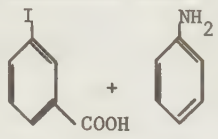
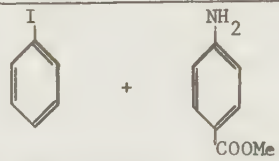
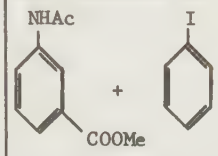
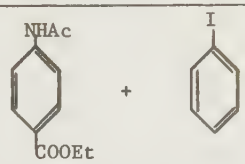
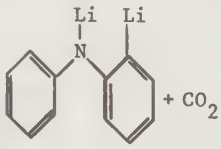
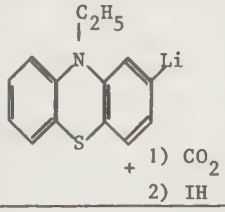
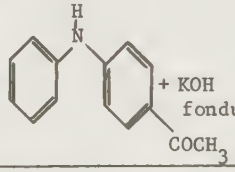
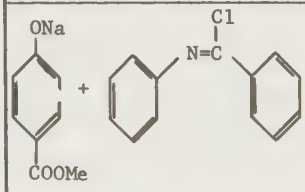
c) - Position -4 :

Cette position peut être atteinte soit par :

- réaction de condensation (48, 49, 50) ;
- métallation réductive : action du bromure de phényl-magnésium sur

- TABLEAU XI. -

Récapitulation des synthèses des acides diphénylamines carboxyliques

	2	Réf	3	Réf	4	Réf
CONDENSATION Cu / CO_3K_2		14		3		50
		40		50		48
				49		49
METALLATION n -BuLi Organo-métallique		11		51	+ PhMgBr(-70°C)	52
REACTIONS DIVERSES					Oxydation  + KOH fondu	3
					+ CO_3K_2 à 220°,t = 8h	53
					 $\rightarrow A^*$ chauffage $\rightarrow$ B^* $\longrightarrow$ Acide	54

(*) A : N-phénylbenzimidate de p-méthoxy carbonyl phényle.

B : N-benzoyl p-méthoxy carbonyl diphénylamine.

le p-nitro benzoate de méthyle (52) à basse température, conduisant à la réduction du groupe nitro sans attaquer la fonction carbonyle de l'ester.

- Oxydation de l'acétyl-4 diphénylamine par la potasse fondue (3).
- Transposition de l'isocyanate de phényle en présence de CO_3K_2 (53).
- Transposition du N-phényl benzimidate de p-méthoxy carbonyl phényle (54) en l'ester méthylique de l'acide N-benzoyl diphénylamine carboxylique-4.

Le Tableau XI rassemble ces diverses synthèses.

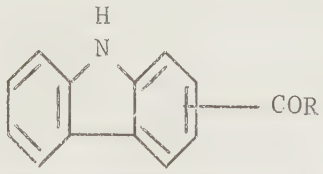
2. - *Acyl-carbazoles.*

Afin d'établir un parallèle, dans les études spectrographiques ultérieures, avec les acyl-diphénylamines, nous avons repris les synthèses des acyl-carbazoles substituées en -1, -2 et -3 (la position -1 correspond au carbone en ortho de la fonction amine).

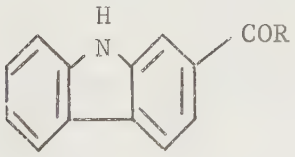
E. MEITZNER (55) en traitant l'acétyl-9 carbazole (56) par le chlorure d'aluminium anhydre dans le nitrobenzène, obtient l'acétyl-3 carbazole (57) en majeure partie, et en proportion beaucoup plus faible l'acétyl-1 carbazole (58). Cette transposition est analogue à celle de FRIES et ROSEMUND qui, à partir des acyl-phénols conduit aux p- et o-hydroxy cétones.

Nous avons donc essayé d'appliquer cette méthode de synthèse à d'autres acyl-carbazoles. Dans le cas du propionyl-9 carbazole (59) et en opérant dans les mêmes conditions nous avons isolé le propionyl-3 carbazole ainsi que des traces de propionyl-1 carbazole. Par contre, la transposition effectuée sur le benzoyl-9 carbazole (60), avec ou sans solvant (61), conduit uniquement au benzoyl-3 carbazole (Tableau XII).

TABLEAU XII. - Acyl-1 et acyl-3 carbazoles.

R		
	1	3
CH_3	136°	167°
C_2H_5	131°	160°
C_6H_5		206°

Les acyl-2 carbazoles s'obtiennent facilement par réaction de Friedel et Crafts d'un halogénure d'alcoyle sur un acyl-9 carbazole. Ainsi, à partir de l'acétyl-9 carbazole et par action du chlorure d'acétyle ou de propionyle, nous avons isolé respectivement l'acétyl-2 carbazole (58) et le propionyl-2 carbazole, après hydrolyse du radical acétyle porté par l'azote. De même, le benzoyl-2 carbazole (8) a été synthétisé par cette voie mais à partir du benzoyl-9 carbazole.



		Pt F.
R =	CH_3.....	231°C
	C_2H_5.....	217°C
	C_6H_5.....	163°C

PARTIE EXPERIMENTALE

INDICATIONS GENERALES

Un certain nombre de caractéristiques sont fournies par les Tableaux de la partie théorique. Les données complémentaires suivent chacun des dérivés obtenus.

Les spectres UV ne sont pas mentionnés, mais feront l'objet d'une étude particulière dans les prochains chapitres.

Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre LEITZ (Modèle III G), en solution dans le tétrachlorure de carbone ou en pastilles dans le KBr pour les produits peu solubles. L'enregistrement des spectres a été effectué en mono et double faisceaux, programme de fente 3, réseaux II et III. Les longueurs d'onde des bandes d'absorption sont mesurées par rapport aux bandes caractéristiques d'un film de polystyrène. Les spectres de l'échantillon et du polystyrène sont pris sur le même papier.

Les spectres RMN ont été enregistrés, en solution dans le $CDCl_3$, à l'aide d'un spectromètre VARIAN A 60. Les signaux sont donnés en δ (ppm) par rapport au tétraméthylsilane.

Un mode opératoire général est fourni pour chaque type de synthèse.

METHODES GENERALES DE SYNTHESES.

1. - *Condensation avec solvant.*

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on met en présence des quantités équimoléculaires d'acide anthranilique, d'halogéno-4 phénone (Tableau III) et de carbonate de potassium anhydre, des traces de cuivre réduit en poudre et d'iodure cuivreux (0,3 g et 0,9 g respectivement pour 0,1 mole des réactifs) dans 30 à 40 cm^3 d'alcool isoamylique.

Le mélange réactionnel est alors chauffé au reflux de l'alcool isoamylique pendant 6 heures. La réaction terminée, l'alcool isoamylique est alors entraîné à la vapeur d'eau. La solution aqueuse, contenant le sel de potassium de l'acide, est traitée à chaud au noir animal et filtrée.

L'acide est précipité par addition de ClH dilué (10%) à la solution basique. La solution acide et le précipité sont extraits à l'éther ; la solution éthérée est lavée trois fois à l'eau distillée, séchée ensuite sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est distillé.

Le résidu acide est alors cristallisé.

L'acide est décarboxylé, dans un ballon à distiller, par chauffage au bain métallique porté à 250°C pendant 1 heure environ et sous pression réduite (15 à 25 mm/Hg). Après cette opération, le dégagement de CO_2 cesse et le résidu est distillé sous vide. Le distillat est cristallisé.

2. - *Condensation sans solvant.*

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à air efficace, un

mélange équimoléculaire* d'halogénure de phényle et d'aminophénone ou d'halogénophénone et d'aniline substitués (Tableau III), et de carbonate de potassium anhydre, est chauffé vers 200-240°C**, sur bain métallique pendant 3 heures, en présence de cuivre réduit en poudre et d'iodure cuivreux.

Après refroidissement, on dissout la masse solide avec de l'eau et de l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée et évaporée. Le résidu est soit décarboxylé sous vide (15-25 mm/Hg) à 250°C environ, et distillé dans le cas des dérivés acides, soit distillé sous pression réduite.

Les distillats sont cristallisés.

3. - *Déthiolation d'acyl-phénothiazines.*

a) - Acyl-phénothiazines :

- Acyl-1 phénothiazines : (62). Dans un ballon à trois tubulures de 1 litre, muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium et relié à un générateur d'azote, on introduit 120 cm^3 d'éther anhydre. L'appareil est purgé par un courant d'azote. On ajoute alors 6 g de lithium métallique (0,8 mole) découpé en petites plaques minces. Le ballon est refroidi par un mélange glace-sel et, sous agitation,

---

(*) - Lorsque les conditions stoechiométriques ne seront pas respectées, les proportions molaires seront données pour chacun des réactifs conduisant au dérivé correspondant.

(**) - Les domaines de température de condensation seront précisés pour chaque dérivé.

on fait passer environ 20 à 30 gouttes des 55 g de bromure de butyle normal (0,4 mole), les restes du réactif étant dilués dans 100 cm^3 d'éther anhydre. La température du mélange réactionnel doit rester inférieure à -10°C et, lorsque le lithium devient brillant, on ajoute la solution éthérée de bromure de butyle ; l'addition nécessite environ 40 minutes. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et à la température de la saumure pendant 1 heure : après ce temps, le butyl-lithium est formé.

On fait passer alors, par petites portions, 40 g de phénothiazine (0,2 mole) en opérant toujours sous azote. Quand l'addition de phénothiazine est terminée, le mélange réactionnel est conservé sous azote et l'agitation poursuivie pendant 30 heures. On introduit ensuite, en une seule fois, 0,4 mole de sel de lithium anhydre (acétate ...) finement pulvérisé, l'agitation est continuée pendant 1 heure à la température ambiante, puis pendant 5 heures à reflux. Après ce traitement, le mélange réactionnel est refroidi et décomposé par de la glace pilée. La solution éthérée est lavée à l'eau distillée puis séchée, le solvant chassé en majeure partie. En effet, la phénothiazine qui n'a pas réagi peut être éliminée par essorage. Le solvant, restant après lavage au benzène, est éliminé et le résidu distillé.

- Acyl-2 phénothiazines : La cétone est obtenue par réaction de Friedel et Crafts du chlorure d'acyle correspondant sur l'acétyl-10 phénothiazine en présence de chlorure d'aluminium et dans le sulfure de carbone. Le radical acétyl-10 est ensuite saponifié par la potasse alcoolique à 30%.

b) - Ethylène cétal d'acyl-phénothiazines :

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et d'un séparateur d'eau, on introduit l'acyl-phénothiazine(0,1 mole), l'éthylène glycol en excès (0,3 à 0,5 mole), l'acide benzène

sulfonique (1 g) et 250 cm^3 de benzène anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu au reflux du benzène jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'eau (environ 12 heures). La solution benzénique est alors lavée avec une solution diluée de bicarbonate de sodium, ensuite avec de l'eau jusqu'à neutralité. Le benzène est distillé. L'éthylène-cétal est cristallisé dans le méthanol additionné de quelques gouttes de pyridine (pour éviter l'hydrolyse du cétal).

c) - Déthiolation par le Nickel Raney de l'éthylène-cétal de l'acyl-phénothiazine :

Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on introduit 5 g d'éthylène-cétal, 50 g de Ni/Raney et 110 cm^3 de méthanol. Le mélange réactionnel est chauffé 3 heures à reflux. Le Ni/Raney est ensuite essoré et lavé plusieurs fois par de petites quantités de méthanol (détruit ensuite par ClH). Le maximum de méthanol est distillé. Le résidu est soit hydrolysé directement en milieu acide, soit extrait à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther, le résidu est distillé et cristallisé.

d) - Hydrolyse de l'éthylène-cétal de l'acyl-diphénylamine :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on introduit, pour 1 g d'éthylène-cétal, 10 cm^3 de ClH à 10% et 25 cm^3 d'alcool éthylique. On chauffe à reflux pendant 4 heures. L'excès d'alcool éthylique est distillé. Après refroidissement, un peu d'éther est ajouté et la solution est neutralisée par la soude à 10%. La solution basique est extraite à l'éther et lavée à l'eau jusqu'à neutralité. L'éther est séché sur sulfate de sodium anhydre et distillé ; le résidu, distillé ou directement cristallisé, conduit à l'acyl-diphénylamine.

4. - Organo-lithiens.

Dans un ballon à trois tubulures de 500 cm^3 muni d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant terminé par un tube à chlorure de calcium et réuni à un générateur d'azote, on place 200 cm^3 d'éther anhydre. Après avoir purgé l'appareillage par un courant d'azote, on découpe en fines plaquettes 0,6 mole de lithium. On ajoute alors plusieurs gouttes d'halogénure d'alcoyle (méthyle, éthyle,..) ou de phényle en maintenant l'agitation et le courant d'azote. Lorsque le lithium devient brillant et que la réaction se déclenche, on dilue dans 50 cm^3 d'éther anhydre les 0,3 mole d'halogénure d'alcoyle ou de phényle ; cette solution est ajoutée, goutte à goutte, par l'ampoule à brome, pendant environ 40 minutes. Il est nécessaire de refroidir le mélange réactionnel, de temps en temps, par de l'eau glacée. Le méthyllithium terminé, le ballon est placé dans un bain de glace pilée et on introduit, par petites fractions, 0,085 mole d'acide diphénylamine carboxylique-2 (substitué ou non et préparé par condensation) ; il se produit alors une vive effervescence. Le mélange réactionnel est laissé, sous azote, pendant 18 heures à la température ambiante. Puis la mixture est refroidie (glace pilée) et décomposée par de l'eau à 0°C. Les eaux sont séparées de l'éther et précipitées par l'acide chlorhydrique à 10% ; elles fournissent après extraction à l'éther une certaine quantité d'acide de départ (environ 0,05 mole). La phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre et le solvant est chassé. Le résidu est distillé sous pression réduite et cristallisé.

OBTENTION DES ACYL-4 DIPHENYLAMINES.

1. - *Condensation avec solvant*

Acide acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : acide anthranilique, p-bromoacétophénone.
Cristaux jaune citron, F. = 179°C (méthanol). Rdt : 66%.
Analyse $C_{15}H_{13}NO_3$: Calc. % C 70,58 H 5,13 N 5,49
Tr. 70,53 5,25 5,52

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4, νOH(libre) = 3534(tf)*, νOH(liée) = 3000(L) νNH = 3333, νC=O(cétone) = 1681, νC=O(acide) = 1667, $\nu COCH_3$ = 1357.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: $\delta(CH_3-4')$ = 2,61, δH-2',6' = 7,33(d), δH-3',5' = 8,01(d), δH-3 = 8,16(d), δNH = 9,66.

Acétyl-4 diphénylamine :

Décarboxylation de l'acide précédent. Eb_{25} = 260°C.
Cristaux jaune pâle. F. = 112,5°C (éthanol). Rdt : 40% à partir des produits de condensation.
Analyse $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63 / Oxime : F. 135°C
Tr. 6,71 / $C_{14}H_{14}N_2O$, Calc.% N 12,38
Tr. 12,19

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, νC=O = 1680, $\nu COCH_3$ = 1360.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4 = 2,5, δNH = 6,47, δH-2,6 = 7(d) δH-3,5 = 7,87(d).

(*) - Spectres IR : Abrév. : tf = très faible, tF = très forte f = faible, F = forte, m = moyenne, L = large.

- Spectres RMN : Abrév. : d = doublet, dd = doublet dédoublé t = triplet, m = massif, q = quadruplet, s = singulet.

Acide propionyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : acide anthranilique, p-bromopropiophénone.
Aiguilles jaune clair. F. = 160-1°C. Rdt = 30%.
Analyse $C_{16}H_{15}NO_3$: Calc. % N 5,20
Tr. 5,23

Propionyl-4 diphénylamine :

Huile jaune rougeâtre, Eb_2 = 210°C. Rdt : 25% à partir des produits de condensation. Cristaux jaune pâle. F. = 132°C (éthanol).
Analyse $C_{15}H_{15}NO$ / Calc. % N 6,22
Tr. 6,34
Oxime F. = 136°C. Analyse $C_{15}H_{16}N_2O$ / Calc. % N 11,66
Tr. 11,56
Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C{=}O$ = 1683, νCOC_2H_5 = 1351.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3 = 1,2, δCH_2 = 2,93 (J = 7,6 Hz, $\Delta\nu$ = 103,5 Hz), δNH = 6,35, δH-2,6 = 7,05, δH-3,5 = 7,94.

Acide benzoyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : acide anthranilique, p-bromobenzophénone.
Cristaux jaune pâle, F. = 202°C (éthanol). Rdt = 37%.
Analyse $C_{20}H_{15}NO_3$: Calc. % N 4,414
Tr. 4,47

Benzoyl-4 diphénylamine :

Plaques jaunes brillantes. F. = 154°C (éthanol-acétone).
Rdt : 25% à partir des réactifs de condensation.
Analyse $C_{19}H_{15}NO$: Calc. % N 5,125
Tr. 5,21
L'oxime se décompose à la recristallisation.
Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C{=}O$ = 1656.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δNH = 6,34, δH-2,6 = 7,03, δH-3,5 = 7,80.

2. - *Condensation sans solvant*

Méthyl-2' acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-aminoacétophénone, o-bromotoluène.

T°(cond.) = 220-230°C. $Eb_{0,5}$ = 185°C. Cristaux jaune pâle. F. = 76°C (éther de pétrole). Oxime : F. = 88°C (benzène).

Analyse : $C_{15}H_{15}NO$: Calc. % C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. 80,06 6,71 6,04

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3427, νC=O = 1678, $\nu COCH_3$ = 1361.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,23, δCH_3-4 = 2,48, δNH = 6,10, δH-2,6 = 6,78(d), δH-3,5 = 7,85(d).

(La méthyl-2' acétyl-4 diphénylamine est obtenue également par condensation directe de la p-bromoacétophénone et de l'o-toluidine en excès, par chauffage à reflux pendant 3 heures. Le rendement est plus faible).

Méthyl-4' acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-bromotoluène, p-aminoacétophénone.

T°(cond.) = 200°C. Eb_1 = 228-230°C. Cristaux jaune pâle. F. = 115°C (éther de pétrole). Oxime : F. = 156°C.

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc. % C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. 79,85 6,78 6,25

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, νC=O = 1675.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 2,32, δCH_3-4 = 2,48, δNH = 6,34 δH-2,6 = 6,9(d), δH-3,5 = 7,84(d), δH-ar' = 7,1 pic unique.

Méthoxy-4' acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-bromoanisole, p-aminoacétophénone.

T°(cond.) = 200°C. $Eb_{1,5}$ = 225-235°C. Rdt = 23%. Prismes jaune clair F. = 116°C (éthanol). Oxime F. = 160°C.

Analyse $C_{15}H_{15}NO_2$: Calc. % C 74,66 H 6,27 N 5,81
Tr. 74,61 6,31 5,82

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C=O$ = 1675, $\nu COCH_3$ = 1358
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 3,78, δCH_3-4 = 2,48, δNH = 6,22 δH-2,6 = 6,78(d), δH-3,5 = 7,78(d), δH-3',5' = 6,84(d), δH-2',6' = 7,11(d).

Méthyl-4' propionyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-aminopropiophénone, p-bromotoluène.
T°(cond.) = 220°C. Eb_2 = 235°C. Cristaux blancs. F. = 119°C(éthanol).

Analyse $C_{16}H_{17}NO$:	Calc.%	C 80,30	H 7,16	N 5,85
	Tr.	80,39	7,21	5,84

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C=O$ = 1681, νCOC_2H_5 = 1346.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 2,31, δNH = 6,25, δH-ar' = 7,1 (pic unique), δCH_3-4 = 1,2, δCH_2-4 = 2,9 (Δν = 102 Hz, J = 7,5 Hz), δH-2,6 = 6,91(d), δH-3,5 = 7,85(d).

Méthoxy-4' propionyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-aminopropiophénone, p-bromoanisole.
$Eb_{0,4}$ = 240°C. Cristaux jaune pâle. F. = 121°C(éthanol ou benzène).

Analyse $C_{16}H_{17}NO_2$:	Calc. %	C 75,27	H 6,71	N 5,49
	Tr.	75,55	6,91	5,53

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C=O$ = 1680, νCOC_2H_5 = 1350.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 3,8, δNH = 6,19, δCH_3-4 = 1,20(t), δCH_2-4 = 2,90(q) (Δν = 102 Hz, J = 7,5 Hz), δH-2,6 =6,82(d) δH-3,5 = 7,85(d), δH-3',5' = 6,90(d), δH-2',6' = 7,16(d).

Triméthyl-2',4',6' acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : bromomésitylène, p-aminoacétophénone. $Eb_{0,5}$ = 210-220°C. Cristaux blancs. F. = 113°C (éther-éther de pétrole).
Oxime F. = 182,5°C.

Analyse $C_{17}H_{19}NO$:	Calc. %	C 80,57	H 7,56	N 5,53
	Tr.	80,64	7,66	5,72

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3428, $\nu C=O$ = 1675.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2',6' = 2,14, δCH_3-4 = 2,47,

δCH_3-4' = 2,31, δNH = 5,78, δH-3',5' = 6,97, δH-2,6 = 6,46(d) δH-3,5 = 7,81(d).

Méthyl-2 amino-4 acétophénone :

Le m-aminotoluène est traité par l'anhydride acétique, la N-acétyl m-toluidine (F. = 66°C) obtenue est acétylée par la méthode de Friedel et Crafts en présence de Cl_3Al dans le sulfure de carbone. Ensuite, la méthyl-2 (aminoacétyl)-4 acétophénone (F. = 138-139°C dans l'eau) est hydrolysée à chaud par l'acide chlorhydrique dilué ; la méthyl-2 amino-4 acétophénone est cristallisée dans l'éther de pétrole (F. = 95-96°C).

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3490(asym.) et 3395(sym.), νC=O = 1675.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2 = 2,48, δCH_3-4 = 2,53, δNH_2 = 4,18, δH-3 = 6,45(dd), δH-6 = 7,66(d), δH-5 = 6,48(dd).

Spectre UV : λmax, nm (ε) : EtOH 95° : 203(17.000) 237(8.000) 280*(7.400) 311(19.650).

Acide méthyl-3' acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : méthyl-2 amino-4 acétophénone, acide o-chlorobenzoïque. T°(cond.) = 180°C (1 heure). Aiguilles jaunes. F. = 153°C (éthanol).

Analyse $C_{16}H_{15}NO_3$:				
	Calc. %	C 71,36	H 5,61	N 5,20
	Tr.	71,13	5,58	5,39

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νOH(libre) = 3534(tf), νOH(liée) = 3000(L), νNH = 3333, νC=O(cétone) = 1680, νC=O(acide) = 1667, $\nu COCH_3$ = 1354.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3' = δCH_3-4' = 2,59, δH-2' = 7,10(X), δH-6' = 7,16(A), δH-5' = 7,81(B) (ABX), δH-3 = 8,15(d), δNH = 9,5, δOH = 11,33.

(*) Dans les spectres UV, toute longueur d'onde suivie d'un astérisque indique une inflexion ou un épaulement.

Méthyl-3 acétyl-4 diphénylamine :

Décarboxylation de l'acide précédent. Cristaux gris. F. = 95,5°C(benzène) (Pt de fusion du mélange avec la cétone de départ abaissé de 30°C).

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc. % C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. 80,12 6,61 6,26

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3427, $\nu C=O$ = 1675, $\nu COCH_3$ = 1354.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3 = 2,52, δCH_3-4 = 2,54, δNH = 6,33, δH-2 = 6,83, δH-5 = 7,76(d),δH-6 = 6,93(dd).

Diméthyl-2,5 bromo-4 acétophénone :

Cette cétone substituée est obtenue par réaction de Friedel et Crafts du chlorure d'acétyle sur le diméthyl-2,5 bromobenzène. Eb_{760} = 270-275°C, F. = 39-40°C dans l'éther de pétrole (réf. 55).
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2 = 2,39, δCH_3-5 = 2,44, δCH_3-1 = 2,54, δH-3 = 7,42, δH-6 = 7,54.

Acide diméthyl-2',5' acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : diméthyl-2,5 bromo-4 acétophénone, acide anthranilique. T°(cond.) = 190-200°C (1 heure). F; = 195°C (éthanol-acétone).

Analyse $C_{17}H_{17}NO_3$: Calc. % C 72,06 H 6,05 N 4,94 O 16,94
Tr. 71,24 5,89 4,96 17,16

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νOH(libre) = 3534(tf), νOH(liée) = 3000(L) νNH = 3333, $\nu C=O$(cétone) = 1683, $\nu C=O$(acide) = 1667, $\nu COCH_3$ = 1354.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,35, δCH_3-5' = 2,55, δCH_3-4'= 2,61, δH-6' = 6,88, δH-3' = 7,73, δH-3 = 8,16(d), δNH = 9,4.

Diméthyl-2,5 acétyl-4 diphénylamine :

Décarboxylation de l'acide précédent. F. = 106°C (benzène-éther de pétrole). Oxime : F. = 112°C.

Analyse $C_{16}H_{17}NO$: Calc. % C 80,30 H 7,16 N 5,85
Tr. 80,22 7,28 5,90

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C=O$ = 1675, $\nu COCH_3$ = 1355.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2 = 2,27, δCH_3-5 = 2,49, δNH = 5,8 δH-3 = 7,66, δH-6 = 7,04.

Acide diméthyl-3,5 bromo-4 benzoïque :

120 g de bromomésitylène, 150 cm^3 d'acide nitrique concentré et 360 cm^3 d'eau sont chauffés à reflux pendant 18 heures. Après ce temps, le mélange réactionnel est neutralisé par une solution saturée de bicarbonate de sodium. La couche organique est séparée et extraite à l'éther. On récupère ainsi une partie du bromomésitylène qui n'a pas réagi. Les eaux alcalines sont neutralisées par l'acide chlorhydrique dilué et extraites à l'éther. La solution éthérée, après avoir été lavée à l'eau distillée, séchée sur chlorure de calcium et évaporée, fournit l'acide diméthyl-3,5 bromo-4 benzoïque. Par cristallisation dans l'éthanol 95°, on obtient avec un rendement de 35% l'acide sous forme de prismes blancs. F. = 214-215°C.

Diméthyl-3,5 bromo-4 acétophénone :

Préparée par action du méthyl-lithium sur l'acide diméthyl-3,5 bromo-4 benzoïque (voir méthodes générales de synthèses n°4). $Eb_{0,1}$ = 125°C. Rdt : 80% (en surfusion à la température ambiante).

Acide diméthyl-2', 6' acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : acide anthranilique, diméthyl-3,5 bromo-4 acétophénone. T°(cond.) = 230-240°C. Cristaux verdâtres. F. = 235°C (méthanol).

Analyse $C_{17}H_{17}NO_3$: Calc. % N 4,94
Tr. 5,06

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νOH(libre) = 3534(tf), νOH(liée) = 3010(L), νNH = 3335, νC=O(cétone) = 1690, νC=O(acide) = 1667, $\nu COCH_3$ = 1338.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2',6' = 2,27, δCH_3-4' = 2,63, δH-3',5' = 7,81, δH-3 = 8,11(d), δNH = 9,06.

Diméthyl-2,6 acétyl-4 diphénylamine :

Décarboxylation de l'acide précédent. $Eb_{0,6}$ = 185-188°C. F. = 93,5°C (éthanol). Oxime F. = 189°C.

Analyse $C_{16}H_{17}NO$: Calc. % C 80,30 H 7,16 N 5,85
Tr. 80,24 7,08 5,84

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3417, $\nu C=O$ = 1681, $\nu COCH_3$ = 1359
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2,6 = 2,22, δ CH_3-4 = 2,56, δH-3,5 = 7,75, δNH = 5,5.

Triméthyl-2,2'6 acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : diméthyl-3,5 bromo-4 acétophénone (1 mole), o-aminotoluène en excès (5 moles). T°(cond.) = 220°C. $Eb_{0,5}$ = 170-180°C. Prismes blancs. F. = 128°C (éther de pétrole).

Analyse $C_{17}H_{19}NO$:	Calc. %	C 80,57	H 7,56	N 5,53
	Tr.	80,50	7,64	5,69

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3417, $\nu C=O$ = 1685, $\nu COCH_3$ = 1356.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2,6 = 2,18, δCH_3-2' = 2,33, δCH_3-4 = 2,56, δNH = 5,15, δH-3,5 = 7,73.

Diméthyl-3,5 aniline :

Méthode de A. VAN LOON et coll. (29) :
- Nitration de la diméthyl-2,4 acétanilide
- Saponification de l'acétanilide nitrée précédente
- Diazotation de la diméthyl-2,4 nitro-6 aniline
- Réduction du diméthyl-3,5 nitrobenzène

L'amine obtenue est liquide. Eb_{20} = 113-114°C.
Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : ν NH = 3470-3390.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5 = 2,20, δNH_2 = 3,43, δH-2,6 = 6,29, δH-4 = 6,40.

Diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone :

La préparation de ce composé est mentionnée par F.C. FUSON et H.O. HOUSE (30) et consiste en :
- N-acétylation de la diméthyl-3,5 aniline
- Réaction de Friedel et Crafts sur la diméthyl-3,5 acétanilide
- Saponification de l'acétanilide précédente.

La diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone cristallise dans un mélange eau-éthanol en plaques blanches. F. = 115°C.
Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH_2 = 3470-3396, $\nu C=O$ = 1692.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2,6 = 2,15, δCH_3-1 = 2,61, δNH_2 = 3,71, δH-3,5 = 6,27.
Spectre UV : λmax, nm (ε) : EtOH 95° : 204(25.720) 234(7.720) 292(5.150) 320*(3.580).

Acide diméthyl-3',5' acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone, acide o-chlorobenzoïque. T°(cond.) = 210-220°C (2 heures). F. = 175°C (benzène-éther de pétrole).

Analyse $C_{17}H_{17}NO_3$:	Calc. %	C 72,06	H 6,05	N 4,94
	Tr.	71,81	6,09	5,00

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νOH(libre) = 3534(tf), νOH(liée)≈3010(F,L) νNH = 3335, νC=O(cétone) = 1700, νC=O(acide) = 1667, $\nu COCH_3$ = 1352.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3',5' = 2,26, δCH_3-4' = 2,50 δH-2',6' = 6,96, δH-3 = 8,10(dd), δNH = 9,33, δOH ≈ 11,6.

Diméthyl-3,5 acétyl-4 diphénylamine :

Décarboxylation de l'acide précédent qui s'effectue en partie pendant la condensation. Eb_1 = 187°C. Prismes blancs. F. = 65°C(éther-éther de pétrole).

Analyse $C_{16}H_{17}NO$:	Calc. %	C 80,30	H 7,16	N 5,85
	Tr.	80,14	7,35	5,81

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3427, νC=O = 1695, $\nu COCH_3$ = 1351.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5 = 2,20, δCH_3-4 = 2,44, δNH = 5,75, δH-2,6 = 6,66.

Méthoxy-4' diméthyl-3,5 acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : p-bromoanisole, diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone. T°(cond.) = 250-260°C (6 heures). $Eb_{0,5}$ = 210°C (huile).

Analyse $C_{17}H_{19}NO_2$:	Calc. %	C 75,81	H 7,11	N 5,20
	Tr.	75,98	7,15	5,31

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3427, νC=O = 1695, $\nu COCH_3$ = 1351.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5 = 2,16, δCH_3-4 = 2,43, δOCH_3-4' = 3,78, δNH = 5,66, δH-2,6 = 6,51, δH-2',6' = 7,09(d), δH-3',5' = 6,85(d).

Triméthyl-2',3,5 acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : o-bromotoluène, diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone. T°(cond.) = 210-220°C. $Eb_{0,5}$ = 185°C. F. = 90°C (éthanol).

Analyse $C_{17}H_{19}NO$: Calc. % C 80,57 H 7,56 N 5,53
Tr. 80,61 7,70 5,62

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3427, νC=O = 1691, $\nu COCH_3$ = 1354.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5 = 2,18, δCH_3-2' = 2,21, δCH_3-4 = 2,44, δNH = 5,43, δH-2,6 = 6,54.

Tétraméthyl-2',5',3,5 acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : bromo p-xylène, diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone. T°(cond.) = 210-220°C. F. = 115°C (éthanol), (Pt de fusion du mélange avec la cétone de départ abaissé de 40°C).

Analyse $C_{18}H_{21}NO$: Calc. % C 80,86 H 7,92 N 5,24
Tr. 80,91 7,94 5,37

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3428, νC=O = 1695, $\nu COCH_3$ = 1354.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5,2' = 2,18(un seul pic), δCH_3-5' = 2,28, δNH = 5,38, δH-2,6 = 6,51, δH-6' = 7,05, δH-3' = 6,81(d), δH-4' = 7,13(dd).

Pentaméthyl-2',4',6',3,5 acétyl-4 diphénylamine :

Réactifs : bromomésitylène, diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone. T°(cond.) = 220°C. F. = 136°C (éthanol).

Analyse $C_{19}H_{23}NO$: Calc. % C 81,10 H 8,24 N 4,98
Tr. 80,99 8,35 5,10

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3417, νC=O = 1690, $\nu COCH_3$ = 1354.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3,5 = δCH_3-2',6' = 2,14 (un seul pic), δCH_3-4' = 2,30, δCH_3-4 = 2,42, δNH = 5,16, δH-2,6 = 6,11, δH-3'-5' = 6,95.

OBTENTION DES ACYL-3 DIPHENYLAMINES.

1. - *Par condensation avec solvant.*

m-bromoacétophénone :

préparée par action du méthyl-lithium (iodure de méthyl-lithium) sur l'acide m-bromobenzoïque (voir méthodes générales de synthèses n° 4).

Eb_5 = 110°C. Rdt : 90%.

Acétyl-3 diphénylamine :

Réactifs : m-bromoacétophénone, acide anthranilique. L'acide résultant, isolé par L.A. ELSON et G.S. GIBSON (27), F. = 166°C, est directement décarboxylé. Eb_{10} = 230°C. Rdt : 40% (à partir de la m-bromoacétophénone). F. = 92,5°C (éthanol). Semicarbazone : F. = 184°C.

Analyse $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63
Tr. 6,55

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C{=}O$ = 1691, $\nu C{-}N$ = 1312-1254, $\nu COCH_3$ = 1354.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3 = 2,58, δNH = 6,11, δH-ar = 7,1-7,6 et 7,75 (multiplets).

2. - *Par déthiolation d'acyl-2 phénothiazines.*

Acétyl-2 phénothiazine :

Réaction de Friedel et Crafts : réactif chlorure d'acétyle. F. = 193°C. Rdt : 75%.

Ethylène-cétal de l'acétyl-2 phénothiazine (22) :

Réactifs : acétyl-2 phénothiazine, éthylène glycol.

Eb_1 = 235°C. F. = 120-121°C (méthanol + traces de pyridine).
Rdt : 80%.

Ethylène-cétal de l'acétyl-3 diphénylamine :

Réactifs : éthylène-cétal de l'acétyl-2 phénothiazine, Nickel Raney. $Eb_{0,5}$ = 190°C. Cristaux jaune pâle. F. = 121°C(acétone) (Pt de fusion du mélange avec le produit de départ abaissé de 26°C).

Analyse $C_{16}H_{17}NO_2$: Calc. % N 5,48
Tr. 5,61

Acétyl-3 diphénylamine :

Hydrolyse de l'éthylène-cétal correspondant. Cristaux jaune pâle. F. = 92°C. Rdt : 100%. (Semicarbazone : F. = 184°C).

Analyse $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63
Tr. 6,70

Spectres : identiques à ceux mentionnés précédemment.

Propionyl-2 phénothiazine :

Réaction de Friedel et Crafts : réactif chlorure de propionyle. F. = 173°C. Rdt : 75%.

Ethylène-cétal de la propionyl-2 phénothiazine :

F. = 128°C (méthanol + traces de pyridine).

Ethylène-cétal de la propionyl-3 diphénylamine :

Non isolée, solution alcoolique hydrolysée directement.

Propionyl-3 diphénylamine :

Cristaux jaunes. F. = 107°C (éthanol).

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc. % N 6,21
Tr. 6,05

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3436, $\nu C{=}O$ = 1691.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3 = 1,20(t), δCH_2 = 2,95(q) (J = 7,5 Hz, $\Delta\nu$ = 105 Hz), δNH = 6,03.

Benzoyl-2 phénothiazine :

Réaction de Friedel et Crafts : réactif chlorure de benzoyle. F. = 184°C. Rdt : 30%.

Ethylène-cétal de la benzoyl-2 phénothiazine :

Aiguilles blanches. F. = 172°C (méthanol - acétone).

Analyse $C_{21}H_{17}NO_2S$: Calc. N 4,032
Tr. 4,00

Ethylène-cétal de la benzoyl-3 diphénylamine :

Cristaux blancs. F. = 149°C (éthanol - acétone). Rdt : 90%.

Analyse $C_{21}H_{19}NO_2$: Calc. % N 4,41
Tr. 4,51

Benzoyl-3 diphénylamine :

Eb_1 = 180°C. Cristaux rouge brique. F. = 75°C. Rdt quantitatif.

Analyse $C_{19}H_{15}NO$: Calc. % N 5,125
Tr. 5,10

Oxime : F. = 123°C. Analyse $C_{19}H_{16}N_2O$: Calc. % N 9,72
Tr. 9,67

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3433, ν C=O = 1667.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δ NH = 6,00,
δH-ar = 7,1-7,3(d), 7,5(m) et 7,8-7,9(m).

OBTENTION DES ACYL-2 DIPHENYLAMINES.

1. - Par condensation avec solvant.

Diacétyl-2',4 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, p-bromoacétophénone, alcool amylique (reflux 10 heures). $Eb_{0,5}$ = 180°C. F. = 132°,5 C (éther - éther de pétrole).

Analyse $C_{16}H_{15}NO_2$: Calc. % C 75,87 H 5,97 N 5,53
Tr. 75,84 5,89 5,38

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3257-3221(épaulement), $\nu C{=}O(4)$ = 1681, $\nu C{=}O(2')$ = 1647, $\nu COCH_3$ = 1362.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,65, δCH_3-4 = 2,57, δNH = 9,96, δH-3,5 = 8,0(d), δH-2,6 = 7,30(d), δH-3' = 7,92(dd).

2. - *Par condensation sans solvant.*

o-aminoacétophénone :

La cétone est obtenue par :

- nitration de l'acétophénone (32) et réduction du dérivé nitré (33).
- action du méthyl-lithium sur l'acide anthranilique (voir méthodes générales de synthèses n° 4).

Réactifs et proportions : éther anhydre 200 cm^3 , lithium (0,7 mole), iodure de méthyle (0,35 mole) dans 50 cm^3 d'éther anhydre, acide anthranilique (0,075 mole). Eb_1 = 95°C. Rdt : 45%.

Acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, bromobenzène. T°(cond.) = 200-210°C (2 heures). $Eb_{0,5}$ = 150°C. Cristaux jaunes. F. = 64°C(éthanol). Rdt : 36%.

Analyse $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63
Tr. 6,74

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3268, $\nu C{=}O$ = 1647, $\nu COCH_3$ = 1362.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3 = 2,61, δNH = 10,58, δH-3 = 7,81(dd).

o-aminobenzophénone :

La cétone est obtenue par action du phényl-lithium sur l'acide anthranilique (même mode opératoire que précédemment). Eb_1 = 180°C. Cristaux jaunes. F. = 105-6°C. Rdt : 70%.

Benzoyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminobenzophénone, bromobenzène. T°(cond.) = 200°C (2 heures). Eb_2 = 228°C. Rdt : 56%.

Analyse $C_{19}H_{15}NO$: Calc. % N 5,12
Tr. 5,23

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3294, νC=O = (1631) 1668.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δNH = 10,1, δH-ar = 6,5-6,85(m), δH-ar' = 7,21, δH-3 = 7,81(dd).

Méthyl-4' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, p-bromotoluène. T°(cond.) = 200°C (2 heures). $Eb_{0,5}$ = 200°C (huile jaune orangé).

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc. % C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. 79,87 6,85 6,04

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3267, νC=O = 1645, $\nu COCH_3$ = 1360.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 2,31, δCH_3-2 = 2,60, δNH = 10,50, δH-3 = 7,76(dd).

Méthoxy-4' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, p-bromoanisole. T°C (cond.) = 200°C (2heures). $Eb_{0,4}$ = 185°C. Aiguilles jaunes. F. = 69°C. Rdt = 36%.

Analyse $C_{15}H_{15}NO_2$: Calc.% C 74,66 H 6,27 N 5,81
Tr. 74,66 6,27 5,96

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3276, νC=O = 1645, νOCH_3 = 1046, $\nu COCH_3$ = 1362.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 3,78, δCH_3-2 = 2,60, δNH = 9,56, δH-3 = 7,75(dd), δH-2',6' = 6,86(d), δH-3',5' = 7,16(d).

Méthyl-3' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, m-bromotoluène. T°(cond.) = 200°C (2 heures). Huile jaune. $Eb_{0,2}$ = 140°C.

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc.% C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. 80,01 6,87 6,40

Spectre IR : cm^{-1}; CCl_4 : νNH = 3257, νC=O = 1642, $\nu COCH_3$ = 1362.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3' = 2,35, δCH_3-2 = 2,64, δH-3 = 7,92(dd), δNH = 10,70, δH-ar = 6,65-7,5(m).

Méthyl-2' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, o-bromotoluène. T°(cond.) = 200°C (2 heures). $Eb_{0,5}$ = 148°C. Prismes jaune vif. F. = 71°C (éther-éther de pétrole à 0°C).

Analyse $C_{15}H_{15}NO$:	Calc. %	C 79,97	H 6,71	N 6,22
	Tr.	80,13	6,60	6,35

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3276, νC=O = 1645, $\nu COCH_3$ = 1362.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,23, δCH_3-2 = 2,60, δNH = 10,33, δH-3 = 7,75(dd), δH-6 = 6,56(dd).

Diméthyl-2',5' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, bromo p-xylène, T°(cond.) = 245°C (3 heures). $Eb_{0,1}$ = 145°C. Cristaux jaune brillant. F. = 81°C (éthanol).

Analyse $C_{16}H_{17}NO$:	Calc.%	C 80,30	H 7,16	N 5,85
	Tr.	80,27	7,29	6,06

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3267, νC=O = 1645, $\nu COCH_3$ = 1363.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,20, δCH_3-5' = 2,28, δCH_3-2 = 2,61, δNH = 10,33, δH-3 = 7,78(dd), δH-6' = 7,10(s), δH-4' = 7,16(dd) δH-3' = 6,85(dd).

Triméthyl-2',4',6' acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminoacétophénone, bromomésitylène. T°(cond.) = 240°C (3 heures). $Eb_{0,15}$ = 150°C. Cristaux jaune vif. F. = 124,5°C (éthanol).

Analyse $C_{17}H_{19}NO$:	Calc.%	C 80,57	H 7,56	N 5,53
	Tr.	80,60	7,41	5,66

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3267, νC=O = 1643, $\nu COCH_3$ = 1363.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2',6' = 2,12, δCH_3-4' = 2,3, δCH_3-2 = 2,64, δNH = 10,10, δH-3',5' = 6,93, δH-3 = 7,79(dd).

Méthoxy-4' benzoyl-2 diphénylamine :

Réactifs : o-aminobenzophénone, p-bromoanisole. T°(cond.) = 220-230°C (2 heures). $Eb_{0,5}$ = 220°C. Cristaux jaunes. F. = 81°C (éther - éther de pétrole). Rdt brut : 80%.

Analyse $C_{20}H_{17}NO_2$: Calc. % C 79,18 H 5,65 N 4,62
Tr. 78,97 5,51 4,78

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3286, νC=O = 1631, νOCH_3 = 1042.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 3,81, δNH = 10,11, δH-2',6' = 6,92(d), δH-3',5' = 7,28(d).

3. - *Par déthiolation d'acyl-phénothiazine.*

Acyl-1 phénothiazine :

Eb_1 = 220°C. Aiguilles rouge orangé. F. = 100°C. Rdt : 31%.

Ethylène-cétal de l'acétyl-1 phénothiazine :

Plaques jaunes. F. = 94°C. Rdt : 67%.

Analyse $C_{16}H_{15}NO_2S$: Calc.% N 4,91
Tr. 5,06

Acétyl-2 diphénylamine :

Après déthiolation de l'éthylène-cétal de l'acétyl-1 phénothiazine, le Nickel Raney est essoré, et la solution alcoolique est directement hydrolysée en milieu acide. Cristaux jaune vif.
F. = 63,5-64°C (éthanol).

Analyse $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63
Tr. 6,76

Spectres : identiques à ceux donnés précédemment.

4. - Par organo-lithiens.

Acétyl-2 diphénylamine :

Réactifs : acide diphénylamine carboxylique-2, iodure de méthyle, lithium. $Eb_{0,5}$ = 155°C. F. = 64°C. Rdt : 33%.

Analyse : $C_{14}H_{13}NO$: Calc. % N 6,63
Tr. 6,77

(Mêmes données spectrales que précédemment).

Propionyl-2 diphénylamine :

Réactifs : acide diphénylamine carboxylique-2, bromure d'éthyle, lithium. $Eb_{0,5}$ = 168°C.

Analyse $C_{15}H_{15}NO$: Calc.% N 6,22
Tr. 6,16

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3268, $\nu C{=}O$ = 1650, νCOC_2H_5 = 1352.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3 = 1,21(t), δCH_2 = 3,01(q) (J = 7,5Hz, $\Delta\nu$ = 108 Hz) , δNH = 10,56, δH-3 = 7,81(dd).

Benzoyl-2 diphénylamine :

Réactifs : acide diphénylamine carboxylique-2, bromobenzène, lithium. $Eb_{0,2}$ = 200°C. Cristallise vers -10°C. Rdt : 48%.

Analyse $C_{19}H_{15}NO$: Calc. % N 5,12
Tr. 5,27

Spectres identiques à ceux déjà cités (voir condensation).

Méthoxy-2' acétyl-2 diphénylamine :

La fraction huileuse Eb_3 = 200°C cristallise dans l'éthanol en prismes jaunes. F. = 70°C. Rdt : 46%.

Analyse $C_{15}H_{15}NO_2$: Calc. % C 74,66 H 6,27 N 5,81
Tr. 74,75 6,24 5,99

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3276, $\nu C{=}O$ = 1647, νOCH_3 = 1033, $\nu COCH_3$ = 1362.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 3,84, δCH_3-2 = 2,60, δNH = 10,48, δH-3 = 7,76(d).

Méthyl-4' benzoyl-2 diphénylamine :

La fraction huileuse Eb_2 = 240-250°C fournit 50% de cétone qui, reprise par l'éthanol, cristallise en prismes jaune brillant. F. = 59°C.

Analyse $C_{20}H_{17}NO$: Calc.% C 83,59 H 5,96 N 4,88
Tr. 83,51 6,09 5,00

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3286, νC=O = 1631.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-4' = 2,36, δNH = 10,28, δH-ar' = 7,31 (un seul pic).

Méthyl-2' benzoyl-2 diphénylamine :

La fraction $Eb_{0,7}$ = 220°C fournit 50% de cétone (huile épaisse jaune orangé). Reprise dans l'éther de pétrole, on obtient des cristaux jaune vif. F. = 62°C.

Analyse $C_{20}H_{17}NO$: Calc. % C 83,59 H 5,96 N 4,88
Tr. 83,75 5,72 5,02

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4: νNH = 3276, νC=O = 1631.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 2,32, δNH = 10,02.

Méthoxy-2' benzoyl-2 diphénylamine :

La fraction $Eb_{0,25}$ = 240°C fournit 35% de cétone sous forme d'huile rouge (ne cristallise pas dans les solvants usuels).

Analyse $C_{20}H_{17}NO_2$: Calc. % C 79,18 H 5,65 N 4,62
Tr. 79,39 5,68 4,68

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3295, νC=O = 1634, νOCH_3 = 1034.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2' = 3,89, δNH = 10,00.

Méthoxy-2' propionyl-2 diphénylamine :

La fraction $Eb_{0,15}$ = 164°C fournit 30% de cétone sous forme d'huile jaune (ne cristallise pas dans les solvants usuels).

Analyse $C_{16}H_{17}NO_2$: Calc.% N 5,49
Tr. 5,42

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3276, νC=O = 1650.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2 = 1,22(t), δCH_2-2 = 3,02(q), (J = 7,5 Hz, Δν = 108 Hz) , δCH_3-2' = 3,85, δNH = 10,50, δH-3 = 7,84(dd).

OBTENTION DES ALCOYL-DIPHENYLAMINES ET DES ACIDES DIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES-2.

Ces dérivés, décrits dans la littérature (voir Tableau X), sont préparés par condensation de l'acide o-chlorobenzoïque et de l'aniline substituée correspondante.

Acide triméthyl-2',4',6' diphénylamine carboxylique-2 :

Réactifs : bromomésitylène (0,1 mole), acide anthranilique (0,15 mole). Cristaux blancs.
F. = 229°C (benzène). Rdt : 23%.
Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νOH(liée) ≈ 3000(L), νOH(libre) = 3534(tf), νNH(libre) = 3414 (tf), νNH(liée) = 3343 (F), νC=O(libre) = 1695, νC=O(liée) = 1667.

Triméthyl-2,4,6 diphénylamine :

Eb_{18} = 180°C. F. = 43°C. Rdt = 90%.

Analyse $C_{15}H_{17}N$:	Calc. %	C 85,26	H 8,11	N 6,63
	Tr.	85,17	8,19	6,84

Spectre IR : cm^{-1}, CCl_4 : νNH = 3420.

Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-2,6 = 2,18, δCH_3-4 = 2,28, δNH = 5,06, δH-3,5 = 6,93.

OBTENTION DES ACYL-CARBAZOLES.

Acétyl-1 carbazole et acétyl-3 carbazole :

A une solution de 20 g d'acétyl-9 carbazole dissous dans 120 cm^3 de nitrobenzène, refroidie par un bain de glace pilée, on ajoute par petites fractions 15 g de chlorure d'aluminium anhydre. Le mélange est laissé à la température ambiante, après homogénéisation, pendant 18 heures. Ce temps de repos une fois observé, on porte le mélange réactionnel sur un bain d'huile à 110-120°C pendant 30 minutes et on le décompose ensuite en le jetant sur de la glace pilée. De cette solution, le nitrobenzène est éliminé par entraînement à la vapeur d'eau. Le résidu solide est alors essoré, séché, et dissous dans de l'alcool éthylique chaud ; la partie insoluble est éliminée et la solution alcoolique évaporée presque totalement. A ce stade, on retire le maximum d'acétyl-3 carbazole.
Par cristallisation dans le toluène, on obtient environ 9 g d'acétyl-3 carbazole : F. = 167°C (plaques blanches).
Les liqueurs mères sont jointes, évaporées et débarrassées du nitrobenzène. Le résidu est alors fractionné sous pression réduite.
La fraction Eb_I = 200°C correspond à un mélange d'acétyl-1 carbazole et de carbazole.
La fraction $Eb_{0,15}$ = 220°C correspond à un mélange d'acétyl-3 carbazole et de carbazole.
Par cristallisation fractionnée, le carbazole est éliminé.
La première fraction fournit alors 2 g d'acétyl-1 carbazole : F.= 136°C dans l'alcool éthylique ou le méthanol, fines aiguilles jaune très clair.
La deuxième fraction permet d'isoler de la même façon environ 1 g d'acétyl-3 carbazole : F. = 167°C.
Finalement, on obtient, à partir de 20 g d'acétyl-9 carbazole, 10 g d'acétyl-3 carbazole (50%) et 2 g d'acétyl-1 carbazole (10%).

- Acétyl-1 carbazole :-

Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3344, $\nu C=O$ = 1650, $\nu COCH_3$ = 1344.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-1 = 2,68, δNH = 10,55.

- Acétyl-3 carbazole :-

Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3285, $\nu C=O$ = 1656, $\nu COCH_3$ = 1352.

Propionyl-1 carbazole et propionyl-3 carbazole :

Nous avons opéré de la même façon que pour le dérivé N-acétyl. Mais le chauffage doit être beaucoup plus doux : 70-80°C, sinon il apparaît une très forte proportion de goudrons et la séparation des produits attendus devient extrêmement pénible.
Dans ces conditions, on obtient, en majeure partie, le propionyl-3 carbazole et uniquement, sous forme de traces, le propionyl-1 carbazole.

- Propionyl-3 carbazole :-

F. = 160°C.
Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3284, $\nu C=O$ = 1667, νCOC_2H_5 = 1350.
Spectre RMN : δppm, $CDCl_3$: δCH_3-3 = 1,3, δCH_2-3 = 3,14 (J = 7 Hz, Δν = 110 Hz).

- Propionyl-1 carbazole :-

F. = 131°C.
Analyse $C_{15}H_{13}NO$: Calc.% N 6,27
Tr. 6,36
Spectre UV : λmax, nm (ε) : EtOH 95°
224(46.170) 254(10.600) 289(17.790) 320*(5.130) 379(8.910).

Benzoyl-3 carbazole :

Un mélange de benzoyl-9 carbazole (20 g) et de chlorure d'aluminium anhydre (8 g) est chauffé graduellement jusqu'à 120°C

pendant 40 minutes environ. On verse la masse pâteuse encore chaude dans l'acide chlorhydrique dilué (10%) ; il se sépare alors un solide vert cristallisé. Après essorage et lavage à l'eau, le solide est traité dans l'éthanol au noir animal. Par recristallisation dans l'éthanol, le benzoyl-3 carbazole est isolé sous forme de plaques jaune pâle. F. = 206°C. (Phénylhydrazone : F. = 219°C dans l'acide acétique (réf. 61).

Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3247, $\nu C=O$ = 1647.

Diacétyl-2,9 carbazole :

Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant terminé par un piège à gaz, et d'une ampoule à brome, on introduit 20 g d'acétyl-9 carbazole, 100 cm^3 de sulfure de carbone anhydre et 25 g de chlorure d'acétyle. Après avoir refroidi le ballon par un bain de glace, on ajoute par petites portions 50 g de chlorure d'aluminium anhydre. On porte le mélange réactionnel à reflux, sous agitation pendant 3 heures. Le maximum de sulfure de carbone est éliminé par décantation. La couche visqueuse est alors jetée sur un bain de glace pilée. Le complexe détruit, on isole par filtration le résidu solide de diacétyl-2,9 carbazole. Recristallisé dans l'éthanol, le diacétyl-2,9 carbazole se présente sous forme de cristaux blancs. F. = 106°C. Rdt = 65%.

Acétyl-2 carbazole :

Le diacétyl-2,9 carbazole (15 g) est hydrolysé en solution éthanolique (100 cm^3) en présence de 10 cm^3 d'acide sulfurique à 20% par chauffage à reflux pendant 1 heure. L'éthanol est évaporé et le résidu neutralisé par une solution de soude diluée. L'acétyl-2 carbazole est isolé et recristallisé dans le toluène. F. = 231°C. Rdt quantitatif.

Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3333, $\nu C=O$ = 1667, $\nu COCH_3$ = 1350.

Propionyl-2 acétyl-9 carbazole :

Obtenu par réaction de Friedel et Crafts. F. = 117°C.

Propionyl-2 carbazole :

Le propionyl-2 acétyl-9 carbazole brut obtenu ci-dessus est traité en solution éthanolique en présence d'acide sulfurique à 20% et chauffé à reflux pendant 1 heure. L'éthanol est évaporé et le résidu neutralisé par une solution de soude diluée. Le propionyl-2 carbazole isolé est recristallisé dans le benzène. F. = 217°C.
Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3300, $\nu C{=}O$ = 1667, $\nu COCH_3$ = 1350.

Dibenzoyl-2,9 carbazole :

Obtenu par réaction de Friedel et Crafts sur le dérivé benzoylé en -9. F. = 124°C.

Benzoyl-2 carbazole :

Le dibenzoyl-2,9 carbazole est traité, à reflux, pendant 1 heure, avec de la potasse alcoolique (15 g de KOH et 150 cm^3 de C_2H_5OH pour 3 g de produit). Après distillation de la solution alcoolique et neutralisation, la cétone est cristallisée dans l'acide acétique glacial.
F. = 163°C. Plaques jaune verdâtre.
Spectre IR : cm^{-1}, KBr à 0,1% : νNH = 3285, $\nu C{=}O$ = 1635.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) M.P. LIPPNER et M.L. TOMLIMSON
J. chem. Soc. 1956, 4667

(2) Th. KAPPE et E. ZIEGLER
Monatsh. Chem. 1963, 94 (5), 935

(3) S.G.P. PLANT et C.R. WORTHING
J. chem. Soc. 1955, 1278

(4) H.JENSEN et RETHWISCH F.
J. amer. chem. Soc. 1928, 50, 1144

(5) H. JENSEN et F. FRIEDRICH
J. amer. chem. Soc. 1927, 49, 1049

(6) F. KUNCKELL
Ber. 1900, 23, 2641

(7) S.B.C. WILLIAMS et S.G.P. PLANT
J. chem. Soc. 1934, 1142

(8) S.G.P. PLANT, K.M. ROGERS et S.B.C. WILLIAMS
J. chem. Soc. 1935, 741

(9) S.G.P. PLANT et D.R. MITCHELL
J. chem. Soc. 1936, 1295

(10) F. MONTANARI
Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna
1959, 17 (2), 33

(11) H. GILMAN, G.E. BROWN, F.J. WEBB et S.M. SPATZ
J. amer. chem. Soc. 1940, 62, 977

(12) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL
Bull. Soc. chim. 1960, 1049

(13) J.D. BILLIMORIA et N.F. MACLAGAN
J. chem. Soc. 1951, 3067

(14) J. HOUBEN et W. BRASSERT
Ber. 1906, 39, 3238

(15) F. ULLMANN
Ber. 1903, 36, 2383

(16) M.M. JAMISON et E.E. TURNER
J. chem. Soc. 1937, 1954

(17) D.M. HALL et E.E. TURNER
J. chem. Soc. 1945, 694

(18) K.H. SHAH, B.D. TILAK et K. VENKATARAMAN
Proc. Indian Acad. sci. 1948, 28 A, 142

(19) M. SY
Bull. Soc. chim. 1955, 22, 1175

(20) G. CAUQUIL, E. CASADEVALL et R. GREZE
Bull. Soc. chim. 1964, 590

(21) A. CASADEVALL, G. CAUQUIL
C.R. Acad. Sci. 1953, 236, 1569 -
1954, 238, 908 -
1955, 240, 538

Bull. Soc. chim. 1955, 1037
1953, 473
1954, 1036
1955, 768

(22) A. MISON
Thèse Doctorat ès-Sciences, MONTPELLIER 1962, p.104

(23) J. SCHMITT, A. HALLOT, P. COMMOY, M. SOQUET, R. FALLARD et J. BOITARD
Bull. Soc. chim. 1957, 1474

(24) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et J. ITIER
Bull. Soc. chim. 1961, 1276

(25) J. SCHMITT et coll.
Bull. Soc. chim. 1957, 938

(26) F. ULLMANN
Ber. 1907, 324

(27) L.A. ELSON et C.S. GIBSON
J. chem. Soc. 1931, 2381

(28) V.K. MEHTA, M.J. SACHA et S.R. PATEL
J. indian chem. Soc. 1956, 33, 867

(29) A. VAN LOON, P.E. VERKADE et B.M. WEPSTER
Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1960, 79, 977

(30) R.C. FUSON et H.O. HOUSE
J. org. Chem. 1953, 18, 496

(31) SCHOPFF
Ber. 1891, 24, 3770

(32) N.J. LEONARD et S.N. BOYD
J. org. Chem. 1946, 11, 405

(33) M. CAMPS
Arch. Pharm. 1902, 240, 1

(34) H. HALLER, E. ADAMS et J. WHERRAY
J. amer. Chem. Soc. 1920, 42, 1841

(35) S.V. ZHURAVLEV et E.V. NIKOLAEV
Zh. obshch. Khim. 1960, 30, 1155

(36) H.R. SNYDER, R.R. ADAMS et A.V. Mac INTOSH
J. amer. chem. Soc. 1941, 63, 3280

(37) R. FITTIG et STORER
Ann. Chem. 1868, 147, 8

(38) R. FITTIG
Ann. Chem. 1867, 141, 144

(39) F. ULLMANN et BADER
Ann. Chem. 1907, 355, 325

(40) F. ULLMANN
Ber. 1903, 36, 2383

(41) C.S. GIBSON et J.D.A. JOHNSON
J. chem. Soc. 1929, 2748

(42) H. GILMANN et Mac CRACKEN
Amer. Soc. 1929, 51, 826

(43) P. GRAMMATICAKIS
Bull. Soc. chim. 1954, 99

(44) P.E. WESTON et H. ADKINS
J. amer. chem. Soc. 1928, 50, 862

(45) W. KAHN
Ann. Chem. 1894, 279, 272

(46) K. FRIES, R. BOKER et F. WALLBAUM
Ann. Chem. 1934, 509, 73

(47) F. ULLMANN et KIPPER
Ann. Chem. 1907, 355, 343

(48) H.GILMANN et G.E. BROWN
J. amer. chem. Soc. 1940, 62, 3208

(49) B.S. PORTNAYA, N.F. TURITSYNA, T.P. BOBKEVA et I.I. LEVKOEV
Zh. obshch. Khim. 1960, 30, 2693

(50) V.M. CHERKASOV
Zh. obshch. Khim. 1953, 23, 121

(51) H. GILMANN, P.R. VAN ESS et D.A. SHIRLEY
J. amer. chem. Soc. 1944, 66, 1214

(52) D.Y. CURTIN et J.C. KAUER
J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 6041

(53) A.I. KIZBER
Zh. obshch. Khim. 1954, 24, 2195

(54) D.H. HEY et T.M. MOYNEHAN
J. chem. Soc. 1959, 1563

(55) E. MEITZNER
J. amer. chem. Soc. 1935, 57, 2327

(56) A.A. BERLIN
J. gen. Chem. (URSS) 1944, 14, 438

(57) R.M. ACHESON et B.F. SAMSON
J. chem. Soc. 1953, 1900

(58) R.H.F. MANSKE et MARSHALL-KULKA
Canad. J. Research 1950, 28 B, 443

(59) B. ODDO
Mem. Acad. Liucci, 1923, 14, 510

(60) S.H. TUCKER
J. chem. Soc. 1926, 546

(61) S.G.P. PLANT et M.L. TOMLIMSON
J. chem. Soc. 1932, 2188

(62) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL, E. CASADEVALL et J. ITIER
Bull. Soc. chim. 1957, 985

(63) M. BUSCH et F. GEBELIN
J. prakt. Chem. 1927, 115, 107

(64) H. NAJER, R. GUIDICELLI, P. CHABRIER, E. JOANNIC-VOISINET et J.SETTE
Ann. Pharm. Fr. 1959, 17 (3), 200

(65) W.D. KUMLER
J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 1184

(66) H. STAUDINGER et G.A. KON
Ann. Chem. 1911, 384, 111

(67) E.R. BLOUT et R.S. CORLEY
J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 763

(68) A. BERNTHSEN et BENDER
Ber. 1883, 16, 1972

C H A P I T R E I I

ETUDE ULTRAVIOLETTE COMPAREE DE LA DIPHENYLAMINE ET DES DERIVES ANALOGUES

Les spectres UV(*) de l'aniline et de la diphénylamine sont caractérisés, tous les deux, par trois bandes d'absorption situées respectivement dans les régions 202 nm, 234-240 nm et 285 nm ; seules les intensités permettent de les différencier :

- Aniline	202(22.800)	234 (8.300)	285(1.560)	(solvant EtOH)
- Diphénylamine	202(35.500)	240*(4.660)	286(21.750)	

L'identification de chacune de ces bandes à une transition électronique spécifique de la molécule nécessite de connaître le rôle joué par l'orbitale p de l'atome d'azote : l'orbitale est-elle susceptible de servir de relais de conjugaison dans les deux cas (1, 2, 3, 4, 5, 6) ou, au contraire, n'assure-t-elle que le transfert

---

(*) Dans ce chapitre, toute longueur d'onde suivie d'un astérisque * correspond sur le spectre à une inflexion ou à un épaulement. Les spectres ont été enregistrés avec un spectrographe UV BECKMAN type DB ou DK 2A.

des effets inductifs apportés par le groupement N-substitué (7, 8) ?

La première hypothèse implique, dans le cas de la diphénylamine, la formation d'une orbitale moléculaire reliant les deux cycles par l'intermédiaire de l'atome d'azote et nous amène à comparer la diphénylamine au stilbène.

La deuxième hypothèse range la diphénylamine dans la classe des anilines N-alcoylées où seul intervient le recouvrement des orbitales π du cycle phényle et de l'orbitale p de l'azote. La discussion de ces deux points, objet du présent travail, nous permettra de donner sur le problème de la transmission des effets électroniques par l'atome d'azote une série de renseignements que nous exploiterons dans les prochains chapitres.

SPECTRES UV EN MILIEU ACIDE.

Le spectre de l'aniline dans l'acide phosphorique concentré subit de profondes modifications et ne peut plus être identifié à celui de l'aniline dans les solvants usuels (éthanol, cyclohexane). L'ion anilinium se comporte, au point de vue spectral, comme un noyau benzénique. En effet, si nous comparons les spectres de ces composés (Tableau I), nous observons que les transitions 285 nm et 234 nm de l'aniline disparaissent et sont remplacées par une absorption centrée à 253 nm comparable à la transition $A_{1g} \longrightarrow B_{2u}$ du benzène.

Il est à noter que les intensités des bandes d'absorption de l'ion anilinium et du benzène sont pratiquement identiques. L'orbitale de l'atome d'azote participant à la formation de l'ion anilinium se trouve isolée et ne peut plus fusionner avec les orbitales π du cycle phényle.

TABLEAU I. - (Les longueurs d'onde sont données en nm, suivies du coefficient d'absorption molaire entre parenthèses)

Aniline	202 (22.800)	234 (8.300)	285 (1.560)
Ion anilinium	202 (6.620) 206*(5.110)	248 (129) 253 (155) 260 (115)	
Benzène	203 (7.400)	256 (200)	

Ainsi, le groupement $-NH_3^+$ ne perturbe pas les états électroniques du noyau aromatique et ce dernier conserve les mêmes propriétés spectrales que le benzène. Il résulte de ceci que le doublet de l'atome d'azote assure dans l'aniline une partie importante de la conjugaison.

Si l'on reprend la même étude sur la diphénylamine, on remarque que la protonation de l'azote par l'acide phosphorique détruit la conjugaison et isole les deux cycles phényles qui se comportent alors comme deux chromophores benzéniques indépendants. Les valeurs spectrales du Tableau II font apparaître ce changement.

TABLEAU II.

Diphénylamine	202 (35.500)	240*(4.660)	286 (21.750)
Cation diphénylamine (**)	192 (42.400) 205*(16.300)	254 (465)	285 (91)
Benzène	203 (7.400)	256 (200)	

(**) voir note après le Tableau III.

Nous avons voulu vérifier que la protonation de la fonction amine conduisait aux mêmes effets spectraux dans le cas d'hétérocycles tels que l'iminodibenzyle. Le spectre UV en milieu phosphorique est à nouveau comparable à celui du cation diphénylamine ; les valeurs spectrales sont données dans le Tableau III.

TABLEAU III.

Iminodibenzyle	206 (34.800)		287 (19.840)
Cation Imino-dibenzyle (**)	212* (13.300)	260 (992) 267 (820) 282* (275)	472 (190)
o-xylène (9)	210 (8.300)	262 (300)	
Tétrahydro-naphtalène (10) (dans isooctane)		267 (560) 274 (560)	

(**) La bande à 285 nm (ε = 91) dans le spectre du cation diphénylamine est un résidu de celle à 286 nm de la diphénylamine. En effet, il est possible que la protonation ne soit pas totale, l'acide phosphorique utilisé titrant 85%. Il en serait de même pour l'iminodibenzyle : 282* nm (ε = 275). Par contre, la bande à 472 nm (ε = 190) dans le cas de l'iminodibenzyle pourrait correspondre à la formation, en quantité infime, soit d'un sous-produit soit d'un radical.

Les spectres de ces ions s'identifient donc en longueur d'onde à celui du benzène, ils représentent l'équivalent d'un ou de deux cycles benzéniques substitués. Ainsi le cation diphénylamine est équivalent à deux noyaux benzéniques et le cation iminodibenzyle peut être comparé à deux molécules d'o-xylène ou, de façon plus nette, à deux molécules de tétrahydronaphtalène, ce dernier composé représentant mieux la structure rigide de l'iminodibenzyle.

Dans chacun des cas, la conjugaison est détruite, l'orbitale moléculaire formée par les liaisons π et le doublet p de l'azote ne peut plus s'établir ni assurer la transmission des effets électroniques. Naturellement, ce premier résultat, s'il nous confirme l'existence d'une interaction des orbitales du cycle et de l'orbitale de l'azote, ne nous permet pas d'affirmer qu'il y a, dans le cas de la diphénylamine et de l'iminodibenzyle, formation d'une orbitale moléculaire liante recouvrant les deux cycles et l'azote.

Toutefois, l'identité spectrale de la diphénylamine et de l'iminodibenzyle, en solution neutre et en solution acide, confère à l'orbitale de l'azote les mêmes propriétés pour chaque composé. Or, la géométrie de l'iminodibenzyle est telle que, par rapport à l'orbitale de l'azote, les cycles adoptent la même conformation. Considérer que l'orbitale de l'azote ne puisse réagir qu'avec un seul cycle serait alors arbitraire.

Ainsi, d'après l'étude UV en milieu acide de ces trois composés, il nous est possible d'envisager, pour la molécule de diphénylamine, l'existence d'une orbitale moléculaire susceptible de transmettre la conjugaison.

SPECTRES DES MOLECULES ISOELECTRONIQUES DE L'ANILINE.

Analogies et différences.

Les substituants portés par une molécule de benzène perturbent la symétrie des états électroniques du noyau aromatique, soit par leur effet inductif, soit parce qu'ils possèdent des électrons π ou des électrons libres du type p susceptibles de créer, avec ceux du cycle, une nouvelle orbitale moléculaire. La conjugaison entre le cycle et le substituant résultera de la possibilité de formation de cette orbitale moléculaire.

L'étude comparative de quelques benzènes substitués nous permettra de suivre l'évolution de la bande de conjugaison et de constater s'il y a ou non transmission des effets électroniques entre le substituant et le cycle. Parmi ces composés, nous considérerons ceux qui, comme l'aniline, possèdent soit un hétéroatome : phénol, anisole, thiophénol, phosphine, fluorobenzène, soit une liaison éthylénique extranucléaire : styrène. Le Tableau IV rassemble les données spectrales UV des benzènes substitués (solvant EtOH).

La bande de conjugaison caractérisée par une intensité relativement élevée (6.000 - 14.000) varie, en position, suivant la nature du substituant. Ainsi, le fluor, très fortement électronégatif, ne modifie pratiquement pas les niveaux énergétiques du benzène ; seule, la transition interdite ($A_{1g} \longrightarrow B_{2u}$, λ = 259 nm) voit son intensité augmenter. Lorsque l'on passe au phénol et à l'anisole, il se produit un léger déplacement bathochrome de la bande de conjugaison : respectivement de + 7 nm et + 16 nm (par rapport à la transition 203 nm du benzène). Le déplacement, dans le même sens, de la bande de faible intensité est plus important pour le phénol (+14 nm) et du même ordre de grandeur pour l'anisole (+ 13 nm). Ces déplacements bathochromes marquent une participation des électrons p de l'oxygène à la

formation d'une orbitale moléculaire avec l'orbitale π du cycle.

TABLEAU IV.

Fluorobenzène (11)	204 (8.000)	248 (600) 254 (1.000) 259 (1.300) 266 (1.200)
Phénol (12) (solvant : eau)	210 (6.200)	270 (1.450)
Anisole (13)	219 (7.000)	264* (1.350) 269 (1.800) 275 (1.600)
Phosphine (14)	234* (3.500)	260 (630) 265 (700) 272 (525)
Thiophénol (14)	236 (8.000)	271* (630)
Aniline	234 (8.300)	285 (1.560)
Styrène (15, 16)	248 (14.000)	282 (750) 291 (500)

(Longueur d'onde soulignée : structure vibrationnelle, maximum du massif).

L'absorption, pour la phosphine et le thiophénol, suit la même évolution ; toutefois, il est possible que, dans le cas de ces hétéroatomes, interviennent les orbitales disponibles du type 3 d.

Par contre, l'aniline et le styrène présentent des caractéristiques spectrales comparables bien que les deux groupements NH_2 et $-CH=CH_2$ soient respectivement donneurs et attracteurs d'électrons. Leur bande de conjugaison est nettement déplacée vers les grandes longueurs d'onde (+ 31 nm pour l'aniline, + 45 nm pour le styrène) avec effet hyperchrome important (≈ 7.000). De même, tout en conservant une intensité comparable à celle des dérivés précédents, la transition assimilée à la $A_{1g} \longrightarrow B_{2u}$ du benzène est déplacée dans la région 285 nm.

Ainsi, pour ces deux benzènes substitués par des groupements opposés, le comportement de l'orbitale π éthylénique et de l'orbitale p de l'azote est identique au point de vue spectral. La bande de conjugaison, correspondant pour les deux composés à une différence d'énergie voisine, peut s'expliquer par une représentation analogue des deux niveaux énergétiques, fondamentaux et excités. Ceci n'est possible que si le doublet de l'atome d'azote est assimilé aux électrons π d'une double liaison.

De cette étude, nous retiendrons que l'atome d'azote participe, dans l'aniline, à l'établissement d'une orbitale moléculaire avec le cycle, plus efficacement que ne le font le fluor (halogène), l'oxygène et le phosphore dans les dérivés correspondants. Seuls, le soufre et l'anion phénate (O = 235 nm (9.400), 287 nm (2.600) dans NaOH N) seraient comparables à l'azote. Le styrène, pour sa part, représente le type de chromophore susceptible d'être attribué à la molécule d'aniline bien qu'il absorbe plus loin (+ 14 nm) et plus intensément.

Nous pouvons donc établir, qualitativement, la séquence suivante, pour les groupements conjugués au noyau benzénique :

$$F < O < P < S \approx N \approx -CH=CH_2$$

DIPHENYLAMINE ET STILBENES (CIS ET TRANS).

Analogies et différences.

Nous venons de voir que, pour l'aniline, l'orbitale p de l'azote participe (plus ou moins, suivant la planéité des groupements) à l'établissement de la conjugaison avec le cycle phényle. Il est intéressant d'envisager le rôle que remplira cette même orbitale dans la molécule de diphénylamine.
Trois hypothèses peuvent être avancées :

- la diphénylamine se comporterait comme une N-alcoyl-aniline,
- l'orbitale de l'azote permettrait d'identifier la diphénylamine au stilbène,
- entre ces cas extrêmes, on pourrait aussi assimiler l'azote aux hétéroatomes -O- et -S- de l'oxyde de phényle et du sulfure de phényle.

a) - Diphénylamine - N-alcoyl-anilines :

La diphénylamine peut être considérée comme une N-phényl aniline au même titre que les N-alcoyl-anilines. Dans ce cas, un des cycles phényles constitue un groupement indépendant pouvant influencer l'état électronique du squelette aniline, uniquement, comme le fait un groupe alcoyle, par son effet inductif. Une certaine analogie spectrale devrait donc se retrouver dans les spectres UV de la diphénylamine et des N-alcoyl-anilines. Dans le Tableau V, nous avons rassemblé les valeurs caractéristiques des spectres de quelques uns de ces composés.

TABLEAU V. - Spectres des N-alcoyl-anilines (Solvant : EtOH).

Diphénylamine	202 (35.500)	240* (4.660)	286 (21.750)
Aniline	202 (22.800)	234 (8.300)	285 (1.560)
N-méthylaniline		244 (12.400)	290 (2.380)
N-éthylaniline (17)		246 (11.000)	295 (1.900)
N-cyclohexylaniline	202 (23.860)	248 (12.000)	295 (1.800)
N,N-diméthylaniline		251 (12.900)	298 (1.900)

Ainsi, pour les différentes N-alcoyl-anilines, nous retrouvons la bande de conjugaison légèrement déplacée (environ 14 nm) et plus intense que celle de l'aniline. Cet effet bathochrome et hyperchrome est compatible avec l'apport inductif des groupes alcoyles et correspond au résultat attendu. Par contre, la position de la bande d'absorption de la diphénylamine à 286 nm, comparée à celle de l'aniline ou des N-alcoyl-anilines, est déplacée de + 52 nm et ≃ + 38nm respectivement ; cet effet bathochrome est beaucoup trop important pour ne représenter que l'apport inductif du cycle phényle. Le cycle N-phényle n'agit donc pas seulement comme un groupement N-alcoylé mais surtout comme un groupement conjugué avec le reste de la molécule, ainsi les effets électroniques de ce cycle (N-phényl) peuvent se transmettre sur le radical aniline par l'intermédiaire de l'azote.

En effet, alors que l'on pouvait encore comparer les spectres de l'aniline et de la phosphine (Tableau IV), il n'est plus possible d'étendre cette analogie aux spectres de la diphénylamine et de

la diphénylphosphine ; dans ce dernier composé, l'un des cycles phényles équivaut à un radical P-alcoylé. Le spectre de la diphénylphosphine : 234 nm (8.500) 270*(2.000) est comparable à celui des N-alcoyl-anilines. (figure I).

b) - Diphénylamine - Oxyde de phényle - Sulfure de phényle :

La présence d'orbitales du type p dans les atomes d'oxygène et de soufre nous a amenés à comparer les spectres de l'oxyde de phényle et du sulfure de phényle à celui de l'aniline. Si, pour l'oxyde de phényle et l'aniline, les différences spectrales sont nettes, pour le thiophénol et l'aniline l'identité spectrale est assez prononcée pour que l'on puisse reprendre l'étude de leurs homologues O- et S-phénylés. (figure I).

Les caractéristiques spectrales de l'oxyde de phényle (Tableau VI) sont comparables à celles du phénol et surtout de l'anisole ; l'apport du cycle O-phényl est en tous points identique à celui du groupement $-CH_3$. L'atome d'oxygène ne paraît pas apte à transmettre la conjugaison dans cette molécule.

Le spectre du sulfure de phényle (Tableau VI), comparé à celui du thiophénol, présente un déplacement bathochrome de la bande de conjugaison (+ 16 nm) bien inférieur à celui observé (+ 52 nm) entre la diphénylamine et l'aniline. Mais, ce qui est encore plus caractéristique, c'est qu'il n'y a pratiquement pas de changement spectral entre le sulfure de phényle et le méthyl-thiophénol.

Dans le cas du sulfure de phényle, un seul indice, l'effet hyperchrome (ε = 5.600) subi par la bande à 274 nm, pourrait expliquer la participation du groupement S-phényl à l'établissement de la conjugaison entre les deux cycles. Cependant, la décomposition spectrale, même approximative, abaisse considérablement cette intensité (-3.600).

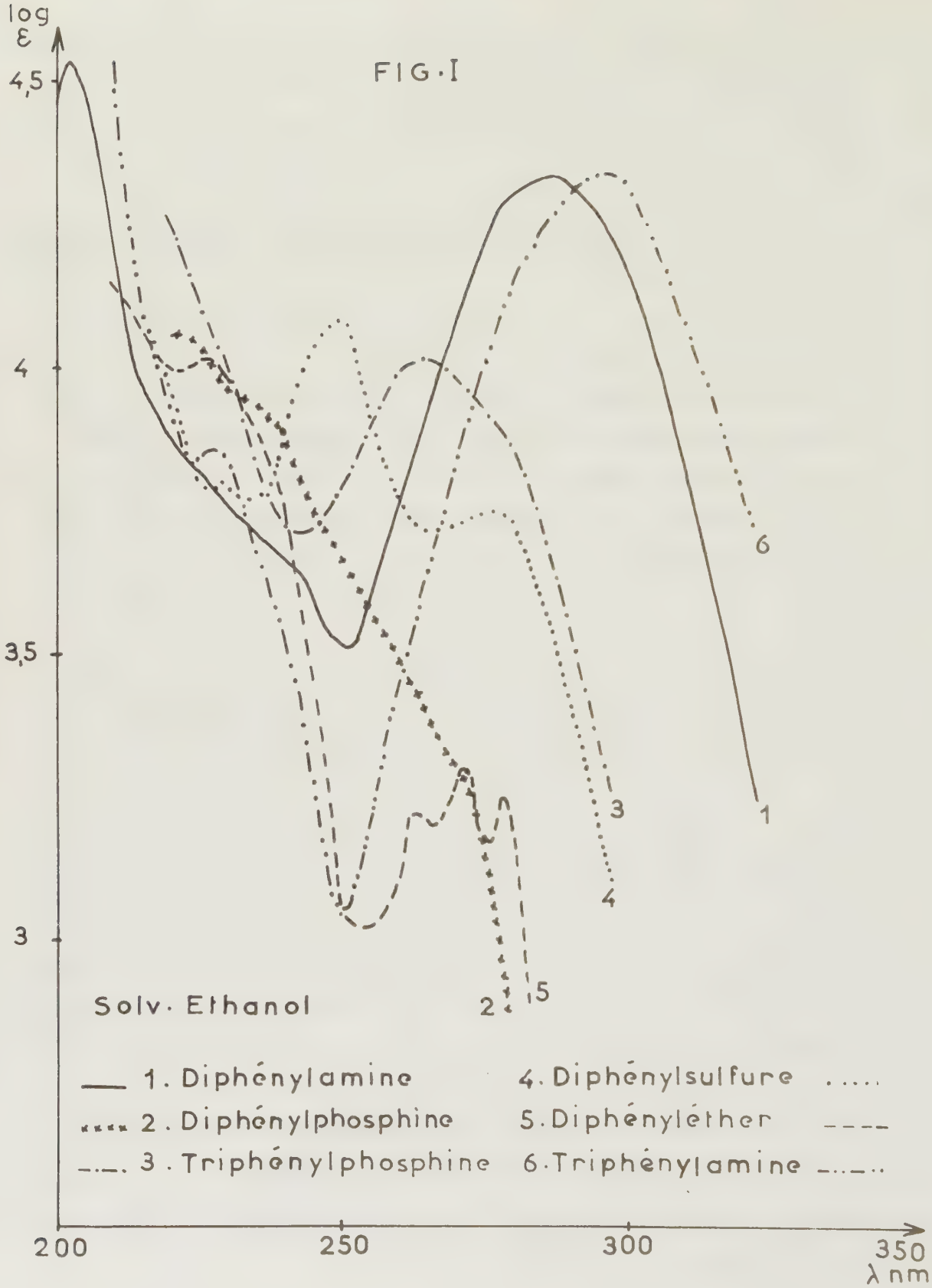


FIG. I
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λ nm
1
2
3
4
5
6
Solv. Ethanol
1. Diphénylamine
2. Diphénylphosphine
3. Triphénylphosphine
4. Diphénylsulfure
5. Diphényléther
6. Triphénylamine

TABLEAU VI. - Spectres de l'oxyde de phényle et du sulfure de phényle (solvant : EtOH).

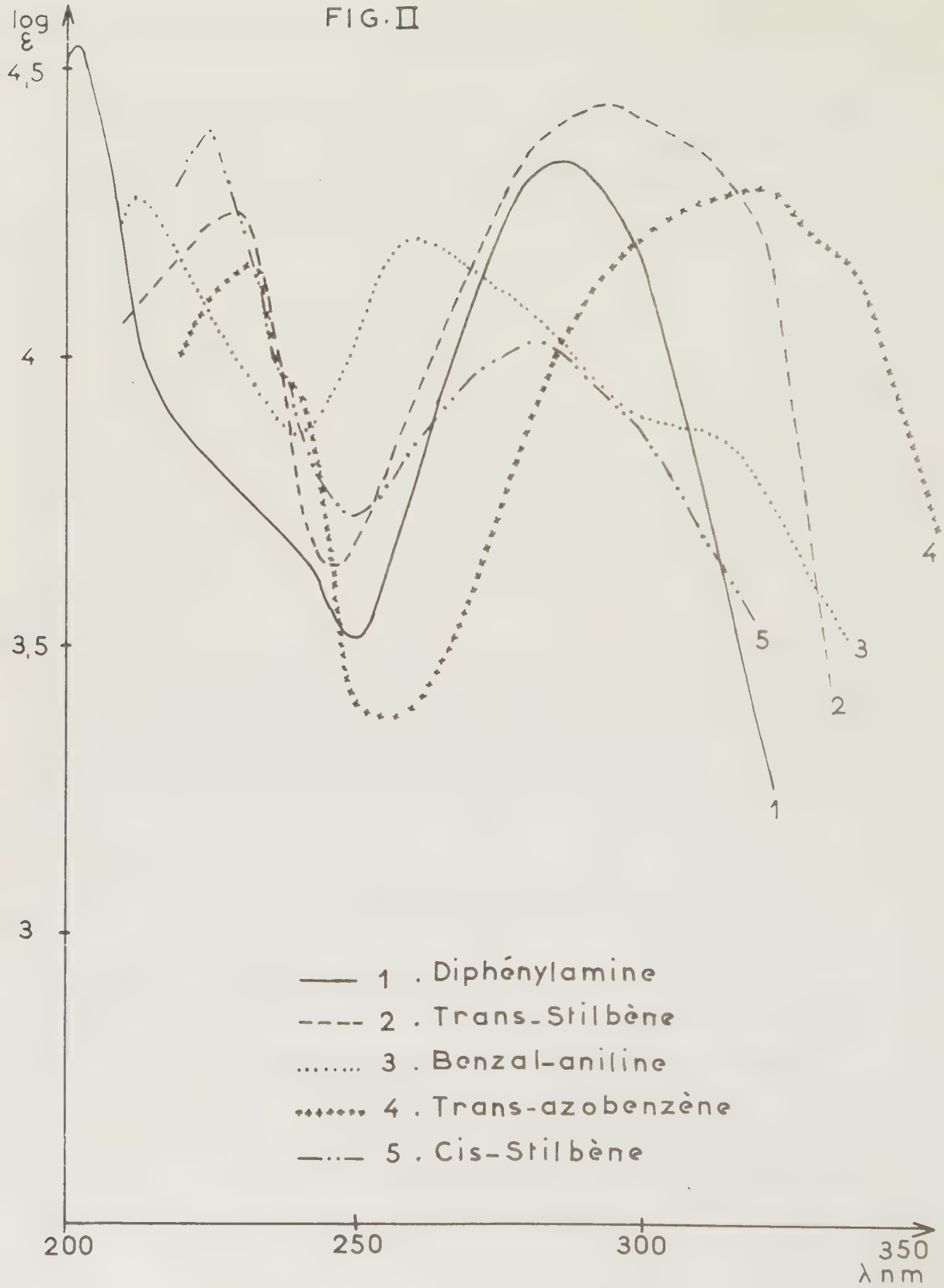
Diphénylamine	240* (4.660)	286 (21.750)
Oxyde de phényle (18)	225 (10.200)	264 (1.620) 271 (1.950) 277 (1.740)
Anisole	220 (8.100) 224* (6.400)	265 (1.400) 271 (2.100) 277 (2.100)
Sulfure de phényle (19)	250 (12.500)	274 (5.600)
Méthyl-thiophénol	254 (9.600)	280* (1.000)

Donc, pour ces composés (oxyde de phényle et sulfure de phényle), les atomes d'oxygène et de soufre ne peuvent assurer la transmission des effets électroniques d'un cycle à l'autre. Ces molécules se comportent spectralement comme des anilines N-alcoylées.

c) - Diphénylamine - stilbène :

Entre l'aniline et le styrène, les analogies spectrales sont importantes comme nous l'avons vu précédemment, et le rôle de l'orbitale p est comparable à celui de l'orbitale π. Lorsque l'on passe à leurs homologues N-phényl et β-phényl (diphénylamine et stilbène), les spectres présentent à nouveau la même allure (Tableau VII). En particulier, la bande de conjugaison, située dans la région 286-295 nm, se retrouve dans ces deux composés ; le déplace-

FIG. II


log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λ nm
1
2
3
4
5
1 . Diphénylamine
2 . Trans-Stilbène
3 . Benzal-aniline
4 . Trans-azobenzène
5 . Cis-Stilbène

ment bathochrome qu'elle a subi est pratiquement du même ordre de grandeur :

+ 52 nm aniline - diphénylamine

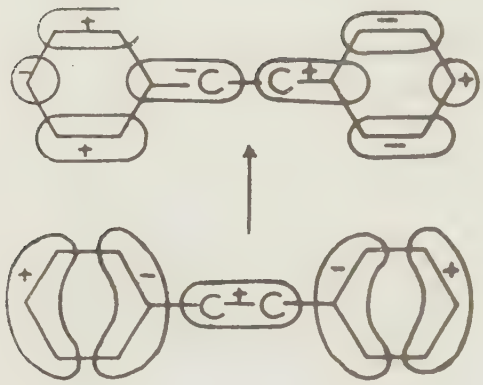
+ 47 nm styrène - stilbène (trans).

TABLEAU VII. - Spectres des stilbènes (solvant EtOH).

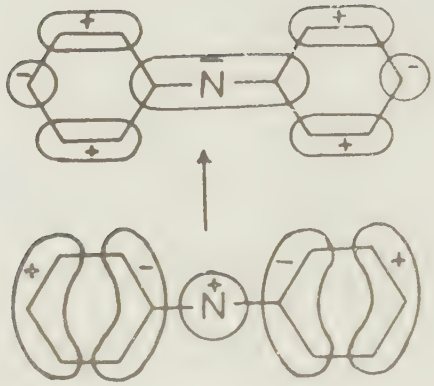
Diphénylamine	202 (35.500)	240* (4.660)	286 (21.750)
Stilbène trans	201 (23.800)	228 (16.400)	295 (29.000)
Stilbène cis	224 (24.400)		280 (10.450)

Ainsi, la liaison éthylénique des stilbènes trans conduit la transmission des effets électroniques d'un cycle vers l'autre (VESCHAMBRE et coll. (20)), et la bande attribuée à ce transfert électronique correspond, comme l'ont montré H.H. JAFFE et M. ORCHIN (21), à la transition absorbant à 295 nm. Il est alors possible d'identifier les deux bandes de conjugaison (diphénylamine -stilbène trans) à des transitions électroniques semblables, et la représentation schématique donnée par H.H. JAFFE (21), pour le stilbène trans, peut être appliquée qualitativement à la diphénylamine. (figure II)

Sans aborder le problème sous son aspect théorique, nous pouvons donner, pour la diphénylamine, un schéma des orbitales moléculaires (états fondamental et excité) en accord avec l'hypothèse émise ci-dessus : système conjugué unique analogue à celui du stilbène.



Stilbène



Diphénylamine

Nous pensions qu'il serait possible d'identifier le spectre de la diphénylamine ou du stilbène à celui de l'ion diphénylméthane (anion ou cation) ; en effet, l'orbitale, libre ou occupée que possède cet ion, joue un rôle comparable à celui de l'orbitale p de l'azote ou de l'orbitale π éthylénique. Or, l'absorption de ces ions, comme d'ailleurs celle du cation styrène, est très fortement déplacée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle des molécules neutres.

Diphénylméthane		202 (26.000)	234 (15.250)	274 (740)
Diphénylméthane	Cation	300 (3.000)		442 (53.000)
	Anion			440 (40.000)
Styrène	Cation			435 (10.000)

Ces valeurs ne nous permettent malheureusement pas de conclure, et s'il ne fait aucun doute que, dans ces ions, la transmission des effets électroniques est effective, on ne peut établir de lien aussi étroit entre eux et la diphénylamine qu'il n'en

existe entre celle-ci et le stilbène.

Il ressort de cette étude que l'atome d'azote ne constitue pas, dans la diphénylamine, comme l'oxygène ou le soufre dans les dérivés correspondants, une barrière à la transmission de la conjugaison, mais, au contraire, qu'il est susceptible de favoriser le transfert électronique d'un cycle vers l'autre comme le fait le lien éthylénique dans le stilbène. De ce fait, il n'est plus possible de considérer la molécule de diphénylamine uniquement comme une aniline N-alcoylée et la scinder en deux chromophores indépendants.

SPECTRES DES DERIVES ISOELECTRONIQUES (électrons π ou p) RIGIDES DE LA DIPHENYLAMINE.

Nos conclusions pourraient paraître hâtives si nous arrêtions là l'étude comparative de la diphénylamine et du stilbène. En effet, la molécule de diphénylamine n'est pas plane et sa structure ne devrait pas être favorable à la formation d'une orbitale moléculaire. La transition de grande longueur d'onde ne correspondrait plus à la bande de conjugaison. Nous avons, donc, repris les spectres des molécules rigides dans lesquelles le plan C_{ar}-N-C_{ar} conserve, par rapport aux plans des cycles aromatiques, la même orientation et les spectres des molécules du type stilbène cis pontées en -2,2' par un groupement $-CH_2-$ ou pontées en -α,α' par un cyclobutène.

Les composés rassemblés dans le Tableau VIII présentent tous la bande de conjugaison (285 nm) et les transitions caractéristiques des cycles aromatiques. Nous devons toutefois remarquer que, pour le carbazole, en plus de la bande de conjugaison du type diphénylamine (294 nm), la transition du type diphényle se manifeste net-

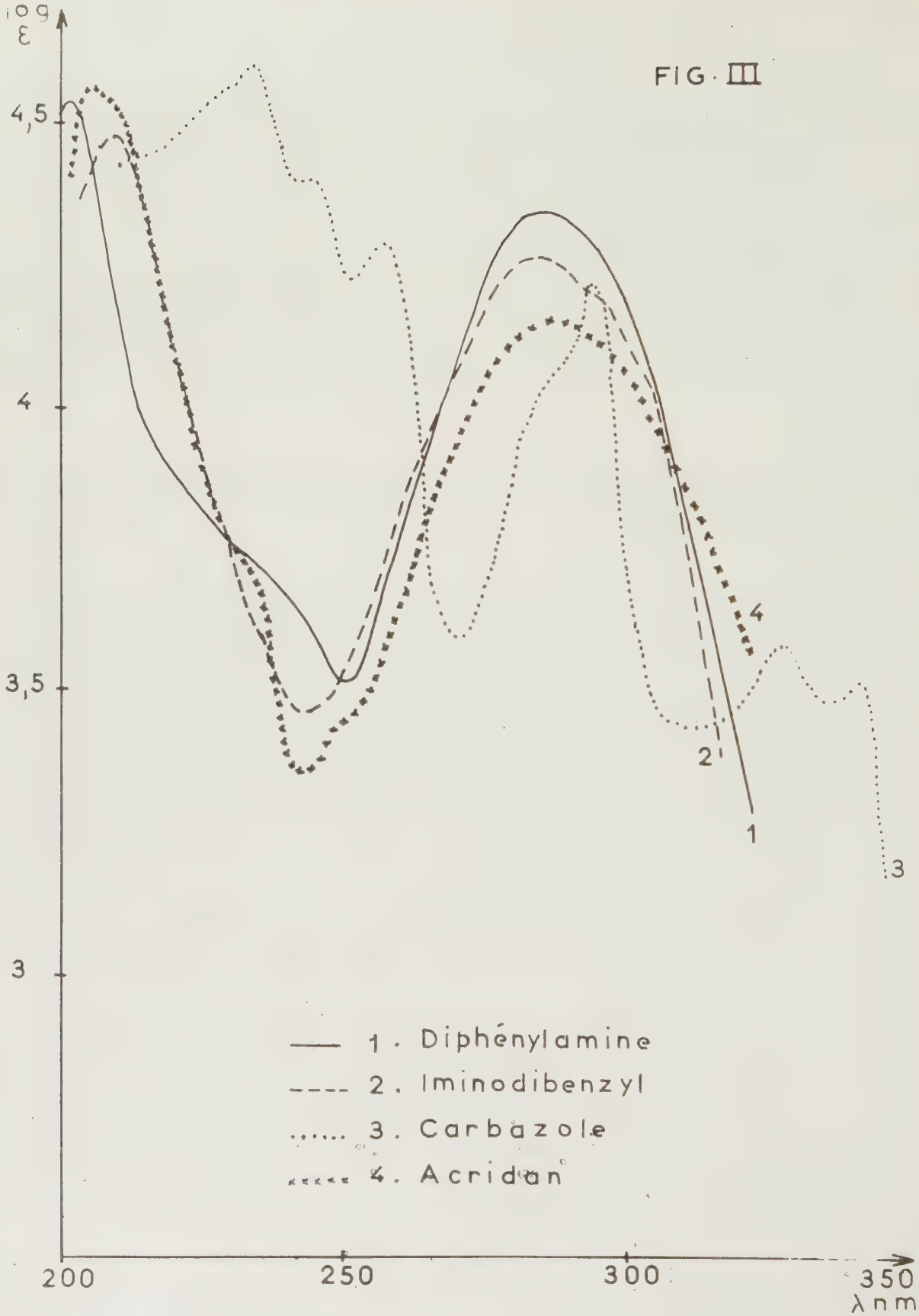
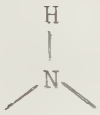


FIG. III
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λ nm
1
2
3
4
1. Diphénylamine
2. Iminodibenzyl
3. Carbazole
4. Acridan

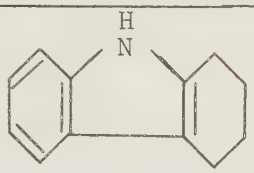
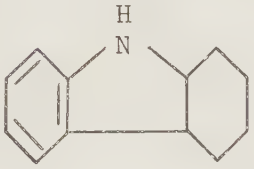
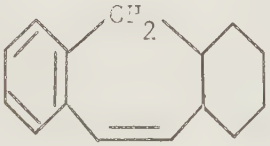
tement à 245 nm (figure III).

TABLEAU VIII. - Spectres des dérivés isoélectroniques (π et p) de la diphénylamine (solvants EtOH et cyclohexane).

	Diphénylamine	202(35.500)	240*(4.660)	286 (21.750)	EtOH
		204(24.750)	236*(4.530)	282 (18.200) 296*(15.180)	Cyclohexane
	Acridan	206(36.200)	250*(2.740)	286 (14.000)	EtOH
		208(19.480)	250 (3.760)	282 (12.410)	Cyclohexane
	Iminodibenzyle	206(34.800)		287 (19.840)	EtOH
		210(30.350)	234*(4.220)	284 (18.200) 296*(15.200)	Cyclohexane
	Carbazole	234(40.400)	245(25.100) 257(19.630)	285*(11.200) 294 (16.520)	EtOH
		et 327(3.880) 340(3.240)			
-CH=CH-	Dibenzo-2,3 -6,7 cycloheptatriène-2,4,6		253 (5.400)	286 (13.650)	Heptane (22)
	Diphényl-1,2 cyclobutène	227(24.100)	236*(13.500)	297 (18.400) 307*(17.500) 322*(10.800)	(23)

Les bandes de grande longueur d'onde sont imputables au chromophore diphénylamine, car, pour les dérivés dont l'un des cycles est saturé, nous retrouvons les spectres correspondants aux N-alcoyl-anilines ou au β-méthyl styrène (Tableau IX).

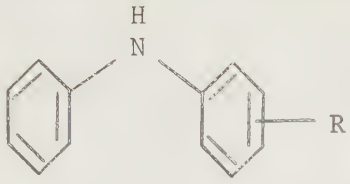
TABLEAU IX.

	228(33.000)		280-3(6.500)	EtOH (24)
		242(8.000)	292(2.500)	EtOH (25)
		258(14.500)		Heptane (22)
β-méthyl styrène		251(17.000)	284(950) 293(600)	EtOH (16)

SPECTRES DES ALCOYL-DIPHENYLAMINES.

Les résultats obtenus avec les alcoyl-diphénylamines confirment les hypothèses émises ci-dessus, en ce qui concerne l'attribution des bandes d'absorption et la transmission des effets électroniques. Dans le Tableau X, nous avons rassemblé les caractéristiques spectrales des différentes alcoyl-diphénylamines (figure IV).

TABLEAU X. - Spectres des alcoyl-diphénylamines (solvant EtOH).

			Bande du type $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$		Bande de conjugaison	
2	4	6	λ max	ε max	λ max	ε max
	CH_3		235*-240*	5.750	287	21.140
	CH_3O-		241	5.900	285	18.420
CH_3			235*	6.400	283	15.000
CH_3O-			230*	8.400	278 295*	15.460 11.500
CH_3	CH_3		242	7.270	282	14.900
CH_3		CH_3	243	11.130	275	7.770
CH_3	CH_3	CH_3	245	11.840	270	8.610
Diphénylamine			240*	4.660	286	21.750

Tous ces composés présentent deux bandes identiques à celles de la diphénylamine et situées dans les mêmes régions d'absorption.

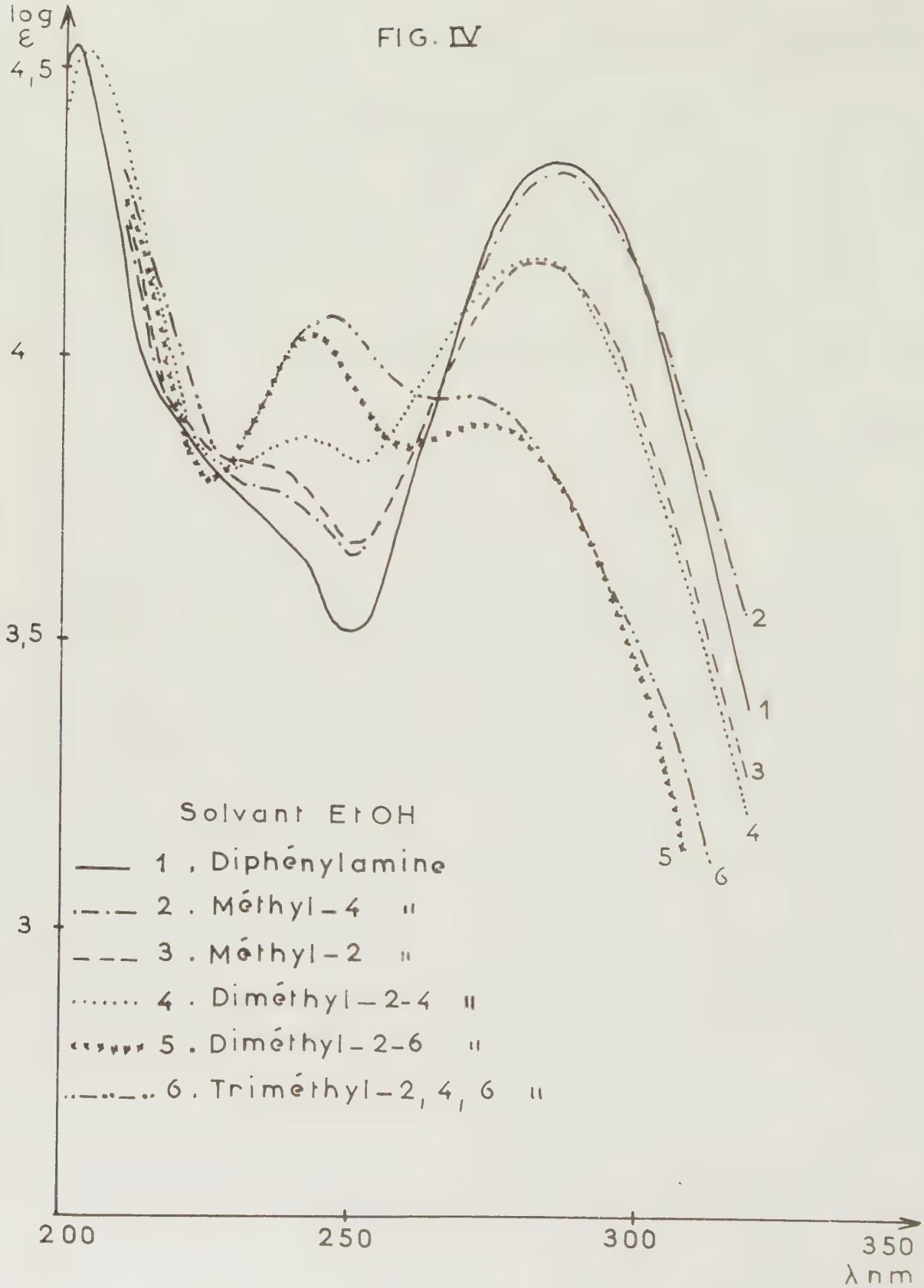


FIG. IV
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λ nm
1
2
3
4
5
6
Solvant EtOH
1 . Diphénylamine
2 . Méthyl-4 "
3 . Méthyl-2 "
4 . Diméthyl-2-4 "
5 . Diméthyl-2-6 "
6 . Triméthyl-2, 4, 6 "

a) - Les substituants alcoyles, en position -4, n'apportent pratiquement aucun changement dans le spectre de la diphénylamine. En effet, ces substituants, bien que classés parmi les donneurs d'électrons, ont une action très faible dans un système conjugué étendu tel que celui-là. Nous devons noter, toutefois, que l'inflexion à 235*-240* nm, encore présente dans la méthyl-4 diphénylamine, apparaît sous forme de bande à 241 nm dans le spectre de la méthoxy-4 diphénylamine. De plus, les positions et les intensités des bandes de grande longueur d'onde sont parfaitement comparables.

Nous retrouvons donc le chromophore diphénylamine inchangé et la transition attachée à ce chromophore a pour origine une migration électronique rendue possible par la formation, grâce au doublet libre de l'azote, d'une orbitale moléculaire reliant les deux cycles de la molécule.

b) - Les spectres des méthyl-2 et méthoxy-2 diphénylamines conservent encore l'allure générale du spectre de la diphénylamine. Les groupes donneurs occupent ici des positions privilégiées pour apporter leur contribution aux formes de résonance (ou de conjugaison), mais leur volume stérique n'est plus négligeable et oblige le cycle substitué à tourner autour de la liaison C_{ar}-N. De ce fait, le recouvrement des orbitales π et p n'est plus aussi effectif. Les données spectrales le confirment :

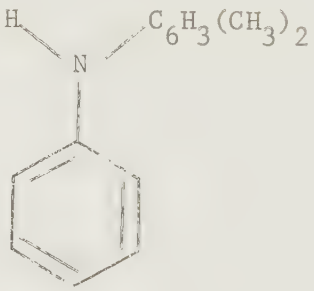
- légère diminution des longueurs d'onde de la bande de conjugaison $\Delta\lambda$ = -3 et -8 nm.
- diminution des intensités $\Delta\varepsilon$ = -6.700 et -6.300
- augmentation de l'intensité de l'inflexion à 230*-235* nm, $\Delta\varepsilon$ = + 700 et + 2.500.

c) - Le spectre de la diméthyl-2,4 diphénylamine s'intercale entre les deux types précédents. En effet, la gêne stérique, apportée par le méthyl en -2, déplace la bande de grande longueur d'onde vers le bleu : $\Delta\lambda$ = -4 nm et diminue son intensité $\Delta\varepsilon$= - 6.850.

Par contre, l'inflexion disparaît et donne lieu à une bande à 242 nm, d'intensité plus élevée $\Delta\varepsilon = + 2.610$. L'effet prépondérant est dû au groupe méthyl-2, le méthyl-4 renforçant alors la bande de faible longueur d'onde.

d) - Enfin, les spectres des deux derniers composés du Tableau X, correspondant à des diphénylamines substituées en -2 et -6, sont fortement perturbés par le volume stérique des deux groupes méthyles. La bande de conjugaison subit un déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -11$ et -16 nm, son intensité est très fortement abaissée $\Delta\varepsilon = - 13.980$ et $- 13.140$. Par contre, la bande de faible longueur d'onde voit son intensité augmenter de façon importante $\Delta\varepsilon = + 6.770$ et $+ 7.180$. La gêne stérique provoque, donc, la rotation du cycle substitué autour de la liaison C_{ar}-N et empêche le recouvrement des orbitales π des deux noyaux aromatiques et de l'orbitale p de l'azote. La transmission de la conjugaison n'est pratiquement plus possible.

Ces deux spectres sont à rapprocher de ceux des N-alcoylanilines. En effet, le groupement $C_6H_3(CH_3)_2$- réagit alors sur le doublet de l'azote, non plus par son pouvoir conjugatif mais par son effet inductif.



Nous pouvons prendre, comme terme de comparaison la N-méthyl aniline qui absorbe (dans EtOH) à :

243 nm (13.200) 293 nm (2.500)

et l'aniline à :

234 nm (8.275) 285 nm (1.560)

Si l'effet inductif, apporté par le cycle aromatique sur le noyau aniline, était à l'origine de la bande à 286 nm de la diphénylamine, la gêne stérique créée par les substituants du noyau N-phényle ne devrait pas modifier de façon aussi importante le spectre de la diphénylamine. Les spectres de ses dérivés s'identifieraient à ceux des N-alcoyl anilines ou à celui de la diphénylamine non substituée. Nos résultats infirment cette hypothèse.

Nous en déduisons que, dans la diphénylamine, l'orbitale non liante de l'azote réagit avec les orbitales π des deux cycles aromatiques et permet ainsi à l'atome-pont de transmettre la conjugaison sur l'ensemble de la molécule lors de l'excitation ultraviolette.

Nous attribuerons donc aux bandes (ou inflexions) présentes dans la région 235-245 nm, le type de transition $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$ caractéristique des noyaux benzéniques monosubstitués. En effet, l'encombrement stérique en o- et o'- de l'azote détruit en partie la transmission de la conjugaison et fait apparaître, dans les spectres de ces composés, la bande $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$.

La bande de grande longueur d'onde vers 286 nm correspond à une transition dans laquelle l'orbitale p de l'azote a la possibilité de participer à la formation d'une orbitale moléculaire liant les deux cycles aromatiques. Elle représente la bande de conjugaison et subit, sous l'influence de l'encombrement stérique, un déplacement hypsochrome et un effet hypochrome.

CORRELATIONS DES RESULTATS OBTENUS ET DE LA GEOMETRIE DU SQUELETTE MOLECULAIRE DE LA DIPHENYLAMINE.

La connaissance de la géométrie des molécules du type Ph_2X, où X est un hétéroatome tel que O,S, ou un groupement tel que PH et NH, permettrait d'évaluer de façon certaine l'importance du recouvrement des orbitales non liantes des atomes-ponts et des orbitales π des cycles aromatiques. Mais la littérature fournit très peu de renseignements exploitables avec certitude.

Les études effectuées sur ces composés ont pour but de déterminer la valeur de l'angle formé par les liaisons C_{ar} - N - C_{ar} et sont basées sur les moments dipolaires, les polarisabilités moléculaires et la relaxation diélectrique de ces molécules en solution.

- A partir des moments dipolaires, N.J. LEONARD et L.E. SUTTON (26), M. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE (27) déterminent l'angle C_{ar} - N - C_{ar} pour la diphénylamine et la triphénylamine. Les valeurs proposées sont respectivement de 113° ± 3° et 114° ± 3°, valeurs supérieures à celles des angles C-N-C des amines aliphatiques (108°). Ces données angulaires permettent de penser que le doublet libre de l'azote acquiert un caractère p prononcé et que l'hybridation de l'atome d'azote est du type sp^x avec $2 < x$ 3.

- R.J.W. LE FEVRE et J.D. SAXBY (28), à partir des moments dipolaires et des constantes de KERR, ont essayé de déterminer les conformations des molécules du type Ph_2X. Leurs résultats les amènent à calculer théoriquement l'angle de torsion Φ des cycles phényles autour du plan C-X-C. Nous relevons les angles suivants :

- oxyde de phényle	37°
- sulfure de phényle	46°
- Sélénure de phényle	48°
- Diphénylamine	75

Ainsi, les valeurs trouvées pour les trois premiers composés sont compatibles avec les conformations possibles des cycles phényles par rapport au plan C-X-C. Par contre, les auteurs eux-mêmes donnent la valeur $\Phi = 75°$ dans le cas de la diphénylamine comme valeur théorique satisfaisant les hypothèses de départ : à savoir, tous les angles sont tétrahédriques et le moment dipolaire $\mu = 1,01$ D est dirigé à 45° de la liaison N-H. Ces paramètres de calcul peuvent paraître arbitraires. Les auteurs adoptent, comme valeur de l'angle $C_{ar} - N - C_{ar}$: 108-109° et non 113° et une valeur du moment dipolaire (1,18 D) prise parmi huit autres étalées de 0,81 à 1,31 D. Ces variations de 5% pour l'angle et de 30% pour le moment dipolaire peuvent, à priori, prêter à discussion.

Toutefois, ces résultats doivent être considérés qualitativement et permettent de formuler certaines hypothèses sur la structure de la molécule, en particulier sur les possibilités de conformation du doublet de l'azote par rapport aux orbitales π des cycles.

En effet, la construction de la molécule de diphénylamine est possible à partir des modèles moléculaires tenant compte des rayons de VAN DER WALLS et peut être envisagée en adoptant pour l'angle C-N-C les valeurs : 120°, 113° et 108°.

Quelle que soit la valeur de l'angle, la molécule n'est pas plane. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'analyse aux RX de dérivés de la diphénylamine (29) (N-oxy méthoxy-4,4' diphénylamine) : l'angle de torsion des cycles phényles est évalué à 33°.
Une valeur voisine (37°) est trouvée par E.E. MILLIARESI et V.A. IZMAIL'SKII (30) en appliquant, aux ε max de la bande à 257 nm du spectre expérimental et du spectre calculé de la nitro-4 diphénylamine, la formule proposée par BRAUDE (31) :

$$\cos^2 \alpha = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

La très grande analogie spectrale de la diphénylamine, de l'acridan et de l'iminodibenzyl (Tableau VIII) nous permet d'envisager la construction des molécules d'acridan et d'iminodibenzyl en utilisant des atomes d'azote hybridés suivant les angles 120°, 113° et 108°, et de comparer qualitativement les angles formés par l'orbitale non liante de l'azote et par les orbitales π des cycles phényles.

- Dans le cas de l'acridan, quelle que soit la valeur de l'angle C_{ar} - N - C_{ar}, l'angle de l'orbitale non liante et les axes des orbitales π sont pratiquement parallèles bien que la molécule ne soit pas plane lorsque les angles sont de 113° et de 108°. Le recouvrement est donc possible.

- Dans le cas de l'iminodibenzyl :

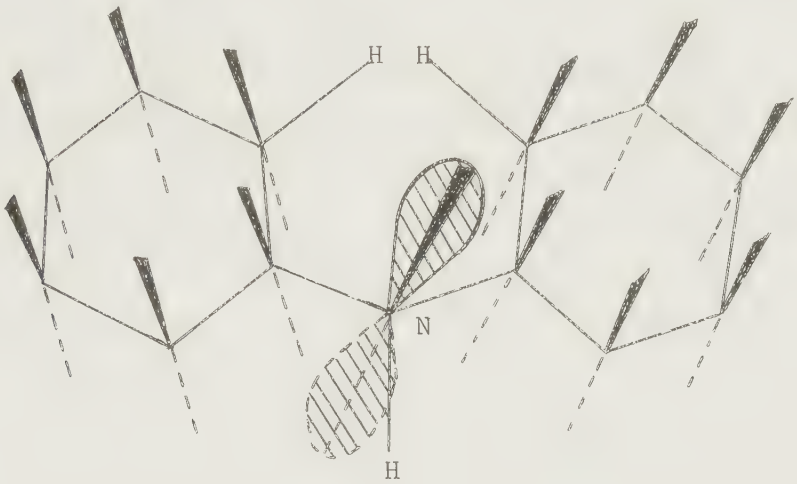
- pour un azote tétrahédrique (108°), l'angle orbital est faible et peut être évalué à 25° environ. La molécule n'est pas plane, l'orbitale non liante est dirigée vers l'intérieur du cycle à 7 chaînons c'est-à-dire vers les orbitales π des cycles.

- pour un azote sp^2, l'angle orbital le plus favorable est de l'ordre de 30° ; il n'exige aucune tension trop forte des liaisons du cycle à 7 chaînons et conserve les distances de non-interaction des atomes d'hydrogène (du groupe $-CH_2-CH_2-$) et de l'orbitale p de l'azote.

- il en est de même pour un azote hybridé sp^x ($2 < x < 3$), l'angle orbital reste inférieur à 30°.

- Dans le cas de la diphénylamine et pour un angle de 120° (N hybridé sp^2), sans contrainte stérique et sans tension de liaison, l'angle orbital reste élevé et environ égal à 60°, quelle que soit la conformation de la molécule. Il n'est donc plus possible d'envisager alors un recouvrement de l'orbitale non liante et des orbitales π. Par contre, pour un angle inférieur, 113° ou 108°, (comme précédemment la molécule n'est pas plane), on peut construire une molécule,

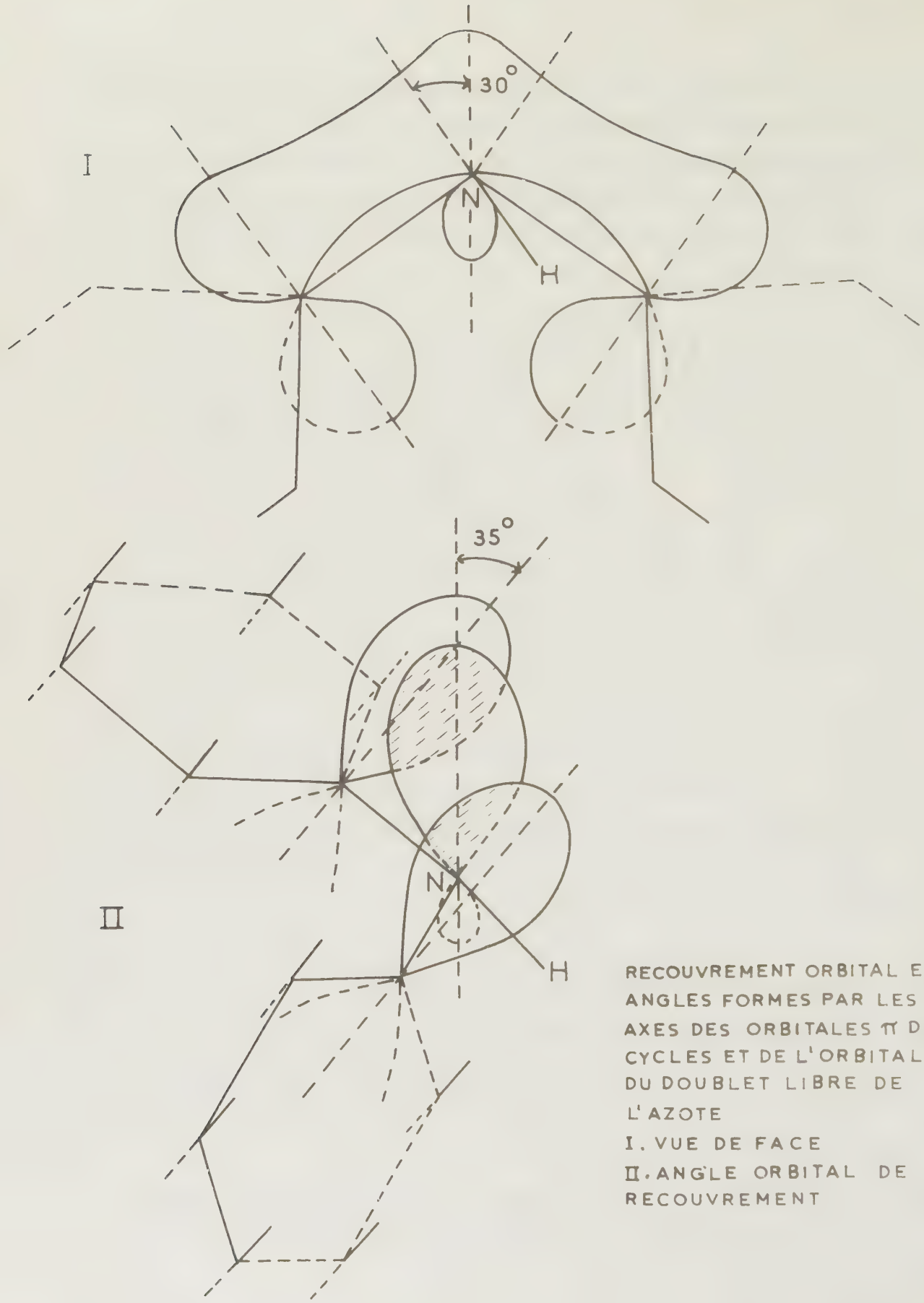
en respectant les volumes stériques et les rayons de VAN DER WALLS, dont l'angle orbital est voisin de 35° (schémas I et II).
Dans cette conformation, la molécule de diphénylamine acquiert le squelette de l'acridan ou de l'iminodibenzyl, c'est-à-dire que l'axe du doublet libre est dirigé vers l'intérieur de l'angle C_{ar} - N - C_{ar}.



La construction d'une telle molécule satisfait aux résultats des mesures de moments dipolaires (26, 27) : angle C_{ar}-N-C_{ar} = 113° ± 3°, et les résultats rapportés par LE FEVRE (28) : angle du plan C_{ar}-N-C_{ar} et du plan des cycles = 75°.

Les modèles moléculaires permettent d'évaluer qualitativement la distance "axe doublet non liant - axe orbitale π" à 2 A°. D'autre part, l'encombrement stérique du doublet de l'azote est du même ordre de grandeur que celui d'un atome d'hydrogène (32), c'est-à-dire 1,2 A°. La différence, 0,8 A°, représente le volume, hors du plan, des orbitales π des cycles*.

(*) En effet, l'épaisseur d'un cycle benzénique est évaluée à 3,2 A°. Certains auteurs (34) placent le volume du doublet libre de l'azote dans la séquence N-H < N-doublet < N-Me.



RECOUVREMENT ORBITAL ET ANGLES FORMES PAR LES AXES DES ORBITALES π DES CYCLES ET DE L'ORBITALE DU DOUBLET LIBRE DE L'AZOTE

I. VUE DE FACE

II. ANGLE ORBITAL DE RECOUVREMENT

L'étude effectuée par P. BOTHOREL (33) confirme nos hypothèses. En effet, P. BOTHOREL a essayé, par diffusion RAYLEIGH, de déterminer la structure de certaines molécules polyphéniques, en particulier du type triphényl- amine, -phosphine, -stilbine, -bismuthine et diphénylamine.

Alors que les résultats obtenus sont valables pour les premières, la solution trouvée pour la diphénylamine est impossible et les mêmes hypothèses de travail ne peuvent lui être appliquées. Par ailleurs, BOTHOREL trouve un angle orbital d'environ 40° pour la triphénylamine, ce qui paraît confirmer les conclusions de JAFFE (5) sur l'absorption UV de ces composés. Il en résulte que l'énergie de résonance des polyphénylamines reste très élevée, même pour des angles orbitaux supérieurs à 25°, limite généralement admise pour les dérivés du type biphényle.

En conclusion, l'angle orbital relativement faible, la distance orbitale p - axe orbitale π convenable et l'analogie des spectres de l'acridan, de l'iminodibenzyl et de la diphénylamine confirment l'hypothèse que nous avons avancée : il y a transmission de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule.

D'autre part, les conclusions présentées sont établies pour des molécules dans l'état fondamental. Dans l'état excité, les angles valenciels peuvent être légèrement modifiés (35) et raffermir ainsi le recouvrement orbital.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) P.M. BUGAI, V.N. KONEL'SKAYA, L.M.BAZHENOVA, A.S.GOL'BERKOVA et I.I. NAIDENOVA
Russian J. phys. Chem. 1963, 37 (1), 335

(2) L.I. LAGUT'SKAYA et V.I. DANILOVA
J. struct. Chem. USSR 1965, 6 (4), 561

(3) V.E. MERKEL
Ber. phys. Chem. 1965, 69 (8), 716

(4) P.M. BUGAI, V.N. KONEL'SKAYA, A.S. GOL'BERKOVA et L.M. BAZHENOVA
Russian J. phys. Chem. 1962, 36 (2), 1203

(5) H.H. JAFFE
J. chem. Phys. 1954, 22, 1430

(6) L. SOBCZYK et A. KOLL
Bull. Acad. Polonaise sci. 1965, 13 (2), 97

(7) V.A. IZMAIL'SKII et A.M. SIMONOV
Zh. obshch. Khim. 1946, 26, 1659 et 1667

(8) V.A. IZMAIL'SKII et K.A. NURIDZHANIAN
Proc. Acad. sci. USSR 1960, 133 (1, 6), 837

(9) L. DOUB et J.M. VANDENBELT
J. amer. chem. Soc. 1949, 71, 2414

(10) Catalogue of Ultraviolet Spectral Data
National Bureau of Standards A.P.J. Project 44

(11) K. BOWDEN et E.A. BRAUDE
J. chem. Soc. 1952, 1068

(12) L. DOUB et J.M. VANDENBELT
J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 2714

(13) J.C. DEARDEN et W. FORBES
Canad. J. Chem. 1959, 37, 1305

(14) H. SCHINDBAUER
Monatsh. Chem. 1963, 94 (1), 99

(15) J.N. MURREL, The Theory of Electronic spectra of Organic Molecule (London : Methuen and Co) 1963,p 198

(16) G.G. OVERBERGER et D. TANNER
J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 369

(17) W.A. SCHROEDER, P.E. WILCOX, K.N. TRUEBLOOD et A.O. DEKKER
Ann. Chem. 1951, 23, 1740

(18) A. CERNIANI, R. PASSERINI et G. RIGHI
Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna, 1954, 12 (3), 114

(19) - A. MAGINI et R. PASSERINI
J. chem. Soc. 1952, 1168

- L. RUZZIER et A. TUNDO
Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna, 1956, 14 (1), 5

- H.H. JAFFE
J. chem. Phys. 1954, 22, 1430

(20) H. VESCHAMBRE, G. DAUPHIN et A. KERGOMARD
Bull. Soc. chim. 1966, 1, 336 et 1967, 1, 134

(21) H.H. JAFFE et M. ORCHIN
J. chem. Soc. 1960, 1078. - Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley and Sons Inc. 1962, p. 397, 424

(22) D. GUISBURG et W.J. ROSENFELDER
Tetrahedron, 1957, 1, 19

(23) M.A. BATTISTE et M.E. BURNS
Tetrahedron Letters, 1966, 5, 523

(24) - G.V. BHIDE et coll.
Tetrahedron, 1958, 4, 420

- R.J.S. BEER, L.M.C. GRATH et A. ROBERTSON
J. chem. Soc. 1950, 2118

- E. SCHLITTER, C.A. BURCKHARDT et E. GELLERT
Helv. chim. Acta 1953, 36, 1337

(25) RAYMOND-HAMET
C.R. Acad. Sci. 1949, 49 B (229), 1165

(26) N.J. LEONARD et L.E. SUTTON
J. chem. Soc. 1948, 1564

(27) M. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE
J. chem. Soc. 1960, 3600

(28) R.J.W. LE FEVRE et J.D. SAXBY
J. chem. Soc. (B), 1966, 1064

(29) A.W. HANSON
Acta crystallogr. 1949, 2, 410

(30) E.E. MILLIARESI et V.A. IZMAIL'SKII
J. gen. Chem. (URSS), 1965, 35 (5), 781

(31) E.A. BRAUDE et coll.
J. chem. Soc. 1949, 1890, et 1955, 3754
Nature 1954, 173, 117

(32) K. BROWN, A.R. KATRITSKY et A.J. WARING
J. chem. Soc. (B), 1967, 487

(33) P. BOTHOREL
C.R. Acad. Sci. 1960, 251 (2), 1628

(34) M. ARONEY et R.J.W. LE FEVRE
J. chem. Soc. 1958, 3002

(35) C.J. BROWN
Acta crystallogr. 1966, 21 (3), 442

CHAPITRE III

SPECTRES ULTRAVIOLETS DES ACYL-DIPHENYLAMINES.

INFLUENCE DE L'EFFET ATTRACTEUR SUR LA CONJUGAISON

Dans le chapitre précédent, nous avons pu mettre en évidence les possibilités de conjugaison des deux cycles aromatiques de la diphénylamine par l'intermédiaire de l'atome d'azote. D'après les données structurales théoriques et les analogies spectrales établies, la conformation du squelette moléculaire de la diphénylamine n'est pas incompatible avec l'établissement d'une orbitale moléculaire susceptible de transmettre les effets électroniques à l'ensemble du système conjugué.

Nous avons pu vérifier la présence de "l'orbitale moléculaire de conjugaison" en examinant son comportement dans les spectres des alcoyl-diphénylamines ; la gêne stérique apportée par les groupes méthyles, au niveau du lien de conjugaison, est suffisante pour perturber le recouvrement orbital π - p, ce qui conduit aux effets hypochromes et hypsochromes observés sur les spectres.

Cependant, les résultats précédemment obtenus sont dus essentiellement à des conditions structurales géométriques (volume stérique, conformation, hybridation ...) ; l'effet donneur des méthyles n'ayant pratiquement pas modifié l'étendue de l'orbitale moléculaire.

Il se pose donc le problème suivant :

Quelles que soient les modifications structurales électroniques apportées par des groupements donneurs ou attracteurs d'électrons, l'orbitale moléculaire de conjugaison est-elle uniquement soumise à des facteurs géométriques, ou bien est-elle susceptible de se fusionner avec les orbitales de ces groupements pour augmenter son étendue, tout en conservant à l'atome d'azote le rôle de relais de conjugaison ?

Pour répondre à cette question, nous nous sommes proposé d'étendre ce travail aux dérivés de la diphénylamine substitués par un groupement attracteur d'électrons du type cétonique (-COR) et de rechercher s'il est encore possible d'attribuer, à l'une des bandes de leur spectre UV, une transition correspondant à la transmission des effets électroniques sur l'ensemble de la molécule (substituant acyle inclus).

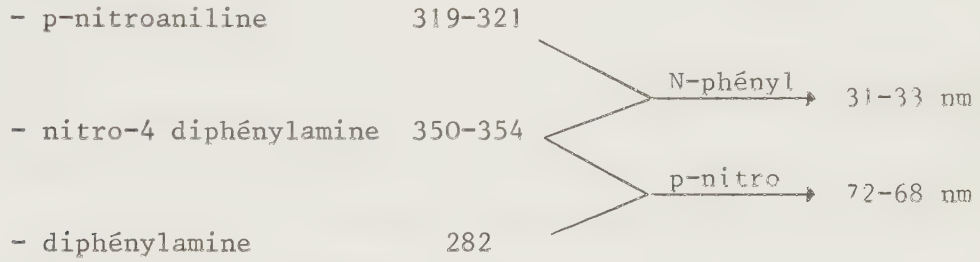
Cela nous amène donc à reprendre un certain nombre de données de la littérature (hypothèses ou conclusions) mais aussi à envisager systématiquement toutes les structures moléculaires décrites dans le chapitre I qui nous permettront de mettre en évidence la bande de conjugaison et de suivre ses déplacements.

La littérature fournit une étude importante sur la p-nitroaniline (1 à 6) et sur la nitro-4 diphénylamine (1, 3, 7, 8). Les spectres de ces composés présentent une bande de grande longueur d'onde qui, suivant le solvant, se manifeste dans les régions :

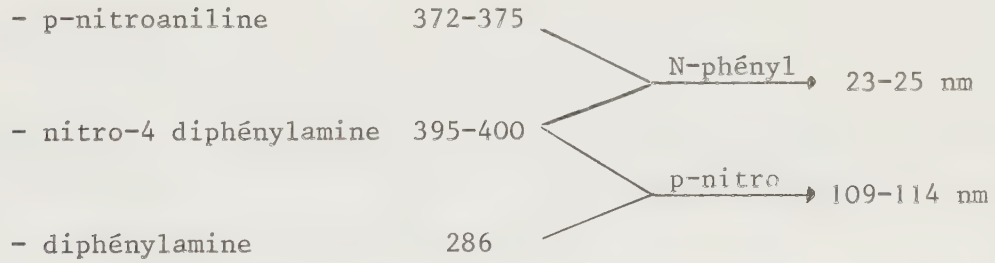
	p-nitroaniline	nitro-4 diphénylamine
- EtOH 95°	372 - 375 nm	395 - 400 nm
- Cyclohexane ou Hexane	319 - 321 nm	350 - 354 nm

Schématiquement nous pouvons extraire, de ces valeurs et de celles concernant la diphénylamine, les incréments apportés par les groupements $-NO_2$ et N-phényl responsables des différents déplacements bathochromes.

Dans les solvants saturés



Dans l'éthanol



De ce premier examen, il ressort que la bande de grande longueur d'onde de la diphénylamine ou de la p-nitroaniline subit un déplacement bathochrome lorsque ces composés sont substitués respectivement par un groupe $-NO_2$ ou par un groupe N-phényl. Cependant,

alors que l'incrément du groupe N-phényl ne varie pratiquement pas avec le solvant, il n'en est pas de même pour le groupe $-NO_2$ (*) : la solvatation spécifique du groupe nitro, par un solvant hydroxylé, peut, à elle seule, induire des déplacements bathochromes (ou hypsochromes) (9) sans aucune relation avec la nature du chromophore de conjugaison.

V.A. IZMAIL'SKII et E.E. MILLIARESI (2), K.A. NURIDZHANAN (10), A.M. SIMONOV (11) aussi bien que K. BOCEK, A. MAGINI et R. ZAHADNIK (12) et M.G.W. BELL, M. DAY et A.T. PETERS (13) n'attribuent pas les bandes de grande longueur d'onde, présentes dans les spectres des nitro-4 diphénylamines, à la transition de conjugaison, mais seulement au déplacement de la bande de transfert de charge de la p-nitroaniline sous l'influence des effets électriques apportés par le substituant N-phényl. Cela les conduit à considérer, dans les molécules de diphénylamines substituées, plusieurs chromophores autonomes, agissant indépendamment l'un de l'autre, mais impliquant tous l'atome d'azote (1, 7, 14, 15, 16). Ces auteurs ainsi que F. MONTANARI (17) admettent que l'azote se comporte, au même titre que le soufre et l'oxygène, comme une barrière à la conjugaison entre les deux cycles.

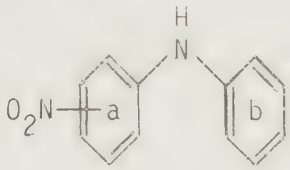
Ainsi, pour justifier l'isolement provoqué par le "pont -NH-" A.E. LUTSKII et coll. (14) considèrent que l'apport d'un groupe donneur d'électrons tel que $-NH_2$ en -4' dans la nitro-4 diphénylamine, ne déplace pas suffisamment (+ 10 nm) la bande de grande longueur d'onde. De même, F. MONTANARI (17) rejette la possibilité de transmission des effets électroniques parce que les substituants -OH, $-OCH_3$ ou $-N(CH_3)_2$ en -4' sur l'acétyl-4 diphénylamine ne modifient pratiquement pas la bande de conjugaison.

E.E. MILLIARESI (2) et V.A. IZMAIL'SKII et coll. (7, 10)

(*) La contribution du groupe p-nitro est normale dans les solvants saturés et très fortement exaltée dans l'éthanol. Il se produit un phénomène de solvatation propre au groupe $-NO_2$ (9). Pour cette raison nous donnerons, lorsque les conditions de solubilité le permettent, les spectres des différents composés à la fois dans les solvants saturés et dans les solvants hydroxylés.

scindent les molécules de nitro-diphénylamines en plusieurs chromophores situés de part et d'autre du "pont -NH-" :

- les chromophores o-nitroaniline et p-nitroaniline absorbant vers 430 et 395 nm et faisant partie d'un même noyau phényle (noyau a),



$-NO_2$ o- ou p-
o- et p-

- le chromophore absorbant vers 250-260 nm que ces auteurs attribuent au noyau non substitué (noyau b) et qu'ils assimilent à la bande d'une aniline N-substituée.

Le fait que cette bande (257 nm) apparaisse dans les spectres des nitro-diphénylamines est, pour ces auteurs, un critère suffisant de non conjugaison des deux cycles par l'intermédiaire de l'azote.

Toutefois, il nous semble que la polarité créée par les groupes nitro amène un déplacement du doublet libre de l'azote vers le cycle "a", c'est-à-dire une déficience électronique sur l'azote.

L'ensemble o- ou p-NO_2-C_6H_4- constitue donc pour les auteurs le groupement N-substitué équivalent à un attracteur d'électrons, comparable à N-$COCH_3$ plutôt qu'à un donneur tel que N-CH_3. Dans l'acétanilide, l'absorption se situe à 242 nm (c'est-à-dire -15nm) et varie en intensité et en position vers les plus faibles longueurs d'onde par substitution des positions ortho.

MILLIARESI et IZMAIL'SKII auraient dû confirmer de façon plus évidente l'attribution de cette bande en substituant le cycle "b" et ils auraient pu suivre ainsi les déplacements et les variations d'intensité de l'absorption vers 257 nm.

En effet, dans l'étude que nous nous sommes proposée, des acyl-diphénylamines substituées et encombrées, une bande apparaît dans la région 240 nm et ne subit pratiquement aucune modification de position ou d'intensité. Or, si on l'attribue à un chromophore aniline N-substituée, les substituants portés par ce noyau et en particulier ceux placés en -2' (ortho), en -6' (ortho') ou en -2',6' devraient provoquer un abaissement considérable de son intensité et un léger effet hypsochrome. Il paraît normal d'attribuer cette absorption à une transition propre aux noyaux benzéniques et non à un chromophore isolé de la molécule de diphénylamine.

Les valeurs fournies par A. BALASUBRAMANIAN et coll. (3) semblent confirmer cette hypothèse ; en effet, les nitro-4, les dinitro-2,4 diphénylamines et leurs homologues substitués en -2', en -2',6' et en -4', possèdent cette bande vers 250-260 nm d'intensité pratiquement constante ($\varepsilon \simeq 10^4$). En particulier, les substitutions en -2' et -2',6' par des groupements volumineux tels que CH_3, n'altèrent pas l'allure de la bande d'absorption que nous avons attribuée à une transition du type $A_{1g} \longrightarrow B_{1u}$ caractéristique du noyau benzénique (Tableau I).

Dans les prochains paragraphes, nous allons suivre l'évolution de la bande de conjugaison de la diphénylamine, en fréquence et en intensité, en fonction de la position des groupements attracteurs (acyles) et de l'encombrement stérique apporté par les substituants méthyles aux niveaux -NH- et -COR.

I. - SPECTRES DES ACYL-4 DIPHENYLAMINES.

Les spectres de ces composés présentent deux bandes principales vers 240-250 nm (ε de l'ordre de 10^4) et vers 350 nm (ε de l'ordre de 2,5 10^4). La bande de grande longueur d'onde n'est pas rigoureusement symétrique et on décèle une légère inflexion (*) vers 270-300 nm (Tableaux I et II).

Alors que les spectres des alcoyl-diphénylamines possèdent (comme ceux de la diphénylamine) une bande principale vers 286 nm, et une forte inflexion qui, dans certains cas, donne lieu à une absorption vers 240 nm, ceux des acyl-4 diphénylamines ont pour caractéristique essentielle la bande d'absorption de grande longueur d'onde (vers 350 nm) et de forte intensité (figure V).

On peut interpréter l'origine de la bande d'absorption à 350 nm de plusieurs façons :

- Il est possible de l'attribuer au déplacement bathochrome de la bande à 286 nm du chromophore diphénylamine. Le déplacement +59nm est plus important que l'incrément +40 nm apporté par un groupe $-COCH_3$ sur un noyau benzénique (18), comme c'est le cas dans l'acétophénone. Ainsi, même lié à l'allongement du chromophore par $-COCH_3$, cet effet bathochrome autorise à penser que le cycle ne portant pas la fonction cétonique participe à l'absorption et ceci d'autant plus que l'intensité de la bande est plus élevée.

(*) Dans ce chapitre, toute longueur d'onde (exprimée en nanomètre) suivie du signe astérisque * correspond sur le spectre à une inflexion ou à un épaulement. Les coefficients d'absorption molaire ε suivent, entre parenthèses, les valeurs des longueurs d'onde. Sur les figures, l'absorption molaire est portée en log ε.

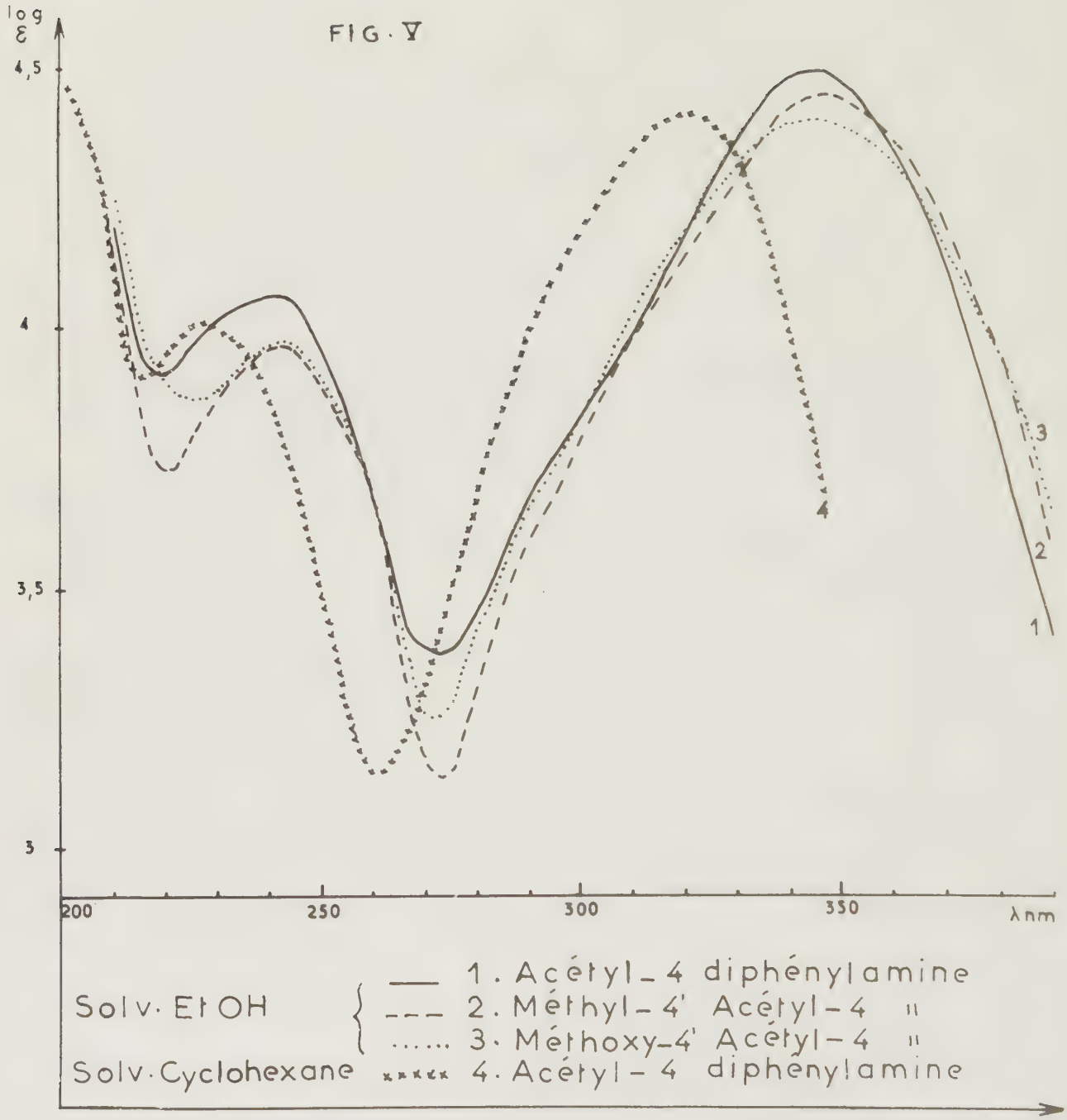


FIG. V
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λnm
1
2
3
4
Solv. EtOH
1. Acétyl-4 diphénylamine
2. Méthyl-4' Acétyl-4 "
3. Méthoxy-4' Acétyl-4 "
Solv. Cyclohexane
4. Acétyl-4 diphénylamine

TABLEAU I. - (Solvant Ethanol 95°)

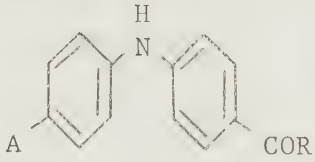
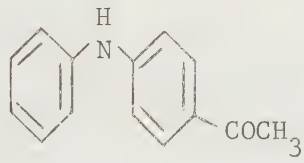
		Bande du type $A_g \longrightarrow B_u$		Inflexion		Bande de conjugaison	
A	R	λ	ε	λ	ε	λ	ε
	$-CH_3$	241	11.600	300	6.680	345	30.900
	$-C_2H_5$	242	8.120	300	5.520	345	26.000
	$-C_6H_5$	248	12.780	266	8.256	367	23.405
$-CH_3$	$-CH_3$	244	9.350	295	4.732	348	27.350
$-OCH_3$	$-CH_3$	243	9.525	290	4.530	347	25.050
$-CH_3$	$-C_2H_5$	242	8.930	300	6.270	346	27.330
$-OCH_3$	$-C_2H_5$	243	9.080	293	5.010	343	24.140
Diphénylamine		240*	4.660			286	21.750

TABLEAU II. - (Solvant Cyclohexane)

Composé	$A_g \longrightarrow B_u$		Bande de conjugaison	
	λ	ε	λ	ε
	227	10.280	321	25.750
Diphénylamine	236*	4.530	282 292*	16.630 14.530

- Nous devons aussi considérer la molécule acyl-4 diphénylamine comme un ensemble de chromophores indépendants apportant chacun sa contribution au spectre résultant. Deux possibilités sont à étudier :

. le spectre correspond à la somme des spectres de l'aniline et de l'acétophénone,

. le spectre est identique à celui de la p-aminoacétophénone substituée par un radical N-phényl.

De ces deux dernières hypothèses, la première peut être éliminée puisque :

d'une part, la position du groupe $-COCH_3$ en para ou en méta ne devrait pas modifier le spectre résultant ; or, les spectres des acyl-4 et des acyl-3 diphénylamines sont très différents.

d'autre part, l'addition des spectres de l'aniline et de l'acétophénone ne donne pas un spectre comparable à celui des acyl-4 diphénylamines :

Aniline	202 (22.800)	234 (8.300)	285 (1.560)	
Acétophénone	202 (19.450)	241(12.820)	278 (1.250)	320 (50)

Par contre, la deuxième hypothèse mérite d'être examinée avec attention. En effet, la p-aminoacétophénone présente les bandes d'absorption dans les mêmes régions que les acyl-4 diphénylamines.

p-aminoacétophénone			
- EtOH 95°	233 (6.460)	278*(4.700)	317 (19.700)
- Cyclohexane	224 (9.780)		286 (17.700)

On sait que, pour ce composé, la bande à 233 nm est du type benzénique et la bande à 317 nm correspond au transfert de charge (19) du groupe amino vers le groupe carbonyle, c'est-à-dire à la conjugaison de ces groupes par l'intermédiaire du noyau aromatique.
L'introduction du groupe N-phényl provoque un déplacement bathochrome de la bande de conjugaison, +28 nm dans l'éthanol et +35 nm dans le

cyclohexane. Ces déplacements sont plus importants que ceux produits par un groupement saturé tel que $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ sur les spectres des amino-4 acétophénones correspondantes (20).

(N-méthyl amino)-4 acétophénone

- EtOH 95° 328 nm - Cyclohexane 301 nm

(N-éthyl amino)-4 acétophénone

- EtOH 95° 328 nm - Cyclohexane 302 nm

En prenant comme référence la p-aminoacétophénone, nous rapportons, dans le Tableau III, les déplacements $\Delta\lambda$ de la bande de conjugaison lors de l'introduction d'un groupe N-phényl ou N-alcoyl.

TABLEAU III. -

Solvant	N-phényl/H	N-alcoyl/H	N-phényl/N-alcoyl
EtOH 95°	28	11	17
Cyclohexane	35	15 - 16	20 - 19

L'effet inductif, apporté par les groupes N-alcoyles sur la bande de transfert de charge , produit donc un déplacement bathochrome de 11 nm ou 15-16 nm (suivant le solvant), d'autre part, la substitution d'un groupe N-phényl déplace cette même transition vers les plus grandes longueurs d'onde (+17 ou +20-19 nm).

Cet effet bathochrome peut-il être considéré uniquement comme un "excès d'effet inductif" dû au noyau aromatique ? Ou peut-il représenter la contribution mésomère de ce même noyau, c'est-à-dire son degré de conjugaison avec le reste de la molécule ?

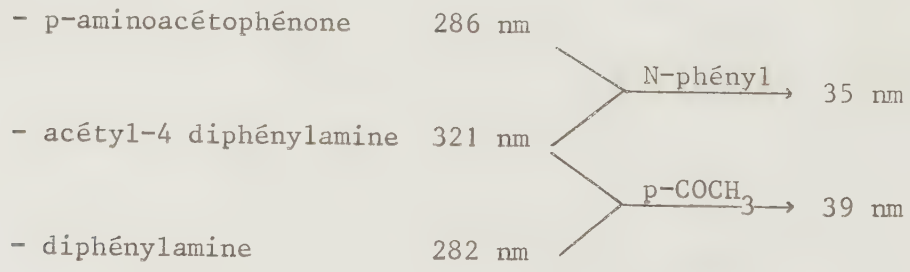
Le déplacement $\Delta\lambda$ = N-phényl/H (28-35 nm) correspondrait alors à la participation inductive et, en majeure partie, à l'effet conjugatif du cycle aromatique.

En solution cyclohexanique, où l'effet du solvant est négligeable (21), l'absorption à 321 nm de l'acétyl-4 diphénylamine correspond à un déplacement bathochrome $\Delta\lambda$ = 39 nm de la bande de conjugaison de la diphénylamine (282 nm). Ce déplacement est comparable à celui que provoque un groupement N-phényl dans la p-aminoacétophénone (Tableau III) : $\Delta\lambda$ = 35 nm.

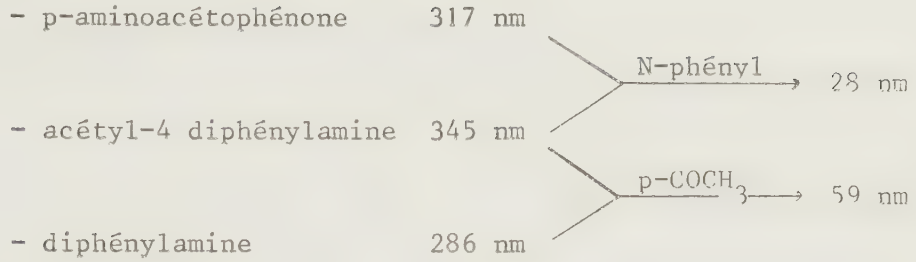
Ainsi, à partir de la diphénylamine ou de la p-aminoacétophénone (dont les transitions électroniques attribuées à la bande de grande longueur d'onde n'impliquent pas les mêmes éléments chromophoriques), l'introduction d'un groupe acétyl ou N-phényl respectivement dans chacun de ces composés apporte la même contribution sur la transition électronique résultante. Donc, la bande de conjugaison n'est pas due uniquement à la position et au pouvoir attracteur du groupement $-COCH_3$, mais aussi à l'effet donneur du noyau N-phényl qui intègre alors ses orbitales π dans le chromophore de conjugaison. Cette bande représente donc l'état de résonance du système conjugué.

Nous pouvons schématiser à nouveau ces déplacements comme nous l'avons fait pour la nitro-4 diphénylamine :

- Dans le cyclohexane :



- Dans l'éthanol 95° :



En solution éthanolique, la solvatation de la p-aminoacétophénone (9) et celle de l'acétyl-4 diphénylamine sont comparables au niveau du groupement $-COCH_3$, ainsi l'on retrouve approximativement l'influence du substituant N-phényl.

Donc, la contribution du groupement N-phényl, peu influencée par le solvant, reste bien supérieure à celle produite par l'effet inductif d'un groupe alcoyle (11 à 15 nm) ; au contraire, la contribution du groupe $-COCH_3$ subit l'influence du solvant polaire (9, 22) et le déplacement bathochrome est alors exalté de ≈ 20 nm.

Ainsi, le déplacement attribuable à l'insertion d'un groupe N-phényl dans le système conjugué d'une aniline p-nitrée ou p-acylée est de l'ordre de 35 nm (solvants saturés), comparable à celui produit par un cycle phényle en position β du p-nitrostyrène ou du p-nitrophénylacétylène pour conduire au trans nitro-4 stilbène ou au nitro-4 tolane (23, 24, 25).

	EtOH	Hex.		EtOH	Hex.
nitro-4 stilbène	340	332,5	nitro-4 toluène	323	320
p-nitrostyrène	301	289,5	p-nitrophénylacétylène	286	280
Δλ	39	43	Δλ	37	40

Notons toutefois (Tableau I) que les substituants tels que

$-CH_3$ et $-OCH_3$ en position -4' ne modifient pratiquement pas le spectre des acyl-4 diphénylamines. Leur pouvoir de donneurs d'électrons est trop faible ; nous l'avons déjà constaté pour les alcoyl-4 diphénylamines (Tableau X du chapitre II).

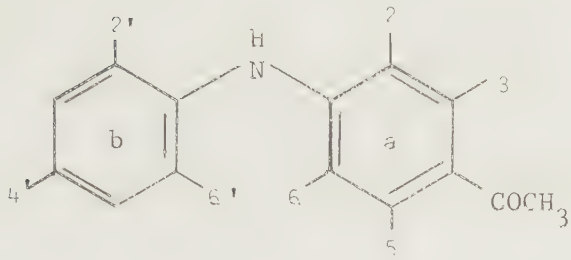
De cette première étude spectrale, il nous est possible d'avancer que le groupement N-phényl substituant l'aniline ou la p-aminoacétophénone réagit, sur le reste de la molécule, très peu par un effet du type inductif, mais principalement par la conjugaison de ses orbitales π et de l'orbitale p de l'azote qui assure alors la transmission des effets électroniques.

EFFETS PRODUITS PAR L'ENCOMBREMENT STERIQUE SUR LES SPECTRES DES ACYL-4 DIPHENYLAMINES.

Dans le but de modifier les recouvrements orbitaux π - p (cycles-azote-oxygène) et de vérifier que les changements apportés à l'orbitale moléculaire se répercutent bien sur la bande de conjugaison (350 ou 320 nm selon le solvant), nous nous sommes proposé d'étudier les spectres des acyl-4 diphénylamines qui présentent un encombrement stérique.
Nous pouvons classer ces dérivés en trois catégories suivant l'emplacement et l'importance de la gêne stérique créée autour du lien de conjugaison et autour du groupe attracteur.
Ceci nous conduit à envisager les dérivés suivants :

- Acyl-4 diphénylamines substituées en -2' ou en -2',6' (noyau "b") : figure VI.
- Acyl-4 diphénylamines substituées en -2, en -3, en -3,5 et en -2,6 (noyau "a") : figure VI.

- Acyl-4 diphénylamines substituées à la fois sur les deux noyaux ("a" et "b") : figure VII.

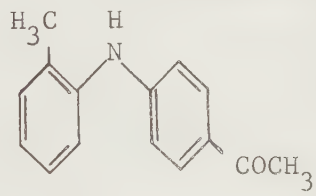
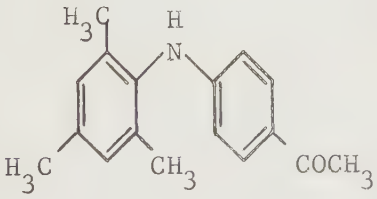


(les substituants sont des groupements méthyles)

a) - Acyl-4 diphénylamines substituées sur le noyau "b" :

Les dérivés étudiés sont l'acétyl-4 méthyl-2' et l'acétyl-4 triméthyl-2',4',6' diphénylamines (figure VI) ; ce dernier composé présente un encombrement particulièrement important autour de l'atome d'azote. Le Tableau IV rassemble les données spectrales de ces deux produits.

TABLEAU IV. -

	Solv.	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
	EtOH	203	28.300	235	8.330	295*	6.650	334	24.140
	C.	202	25.000	226	10.620			309	22.470
	EtOH	202	38.000	236	8.060	295*	8.920	330	31.100
	C.	203	26.800	≈230*	10.000			306	27.800

C. = cyclohexane.

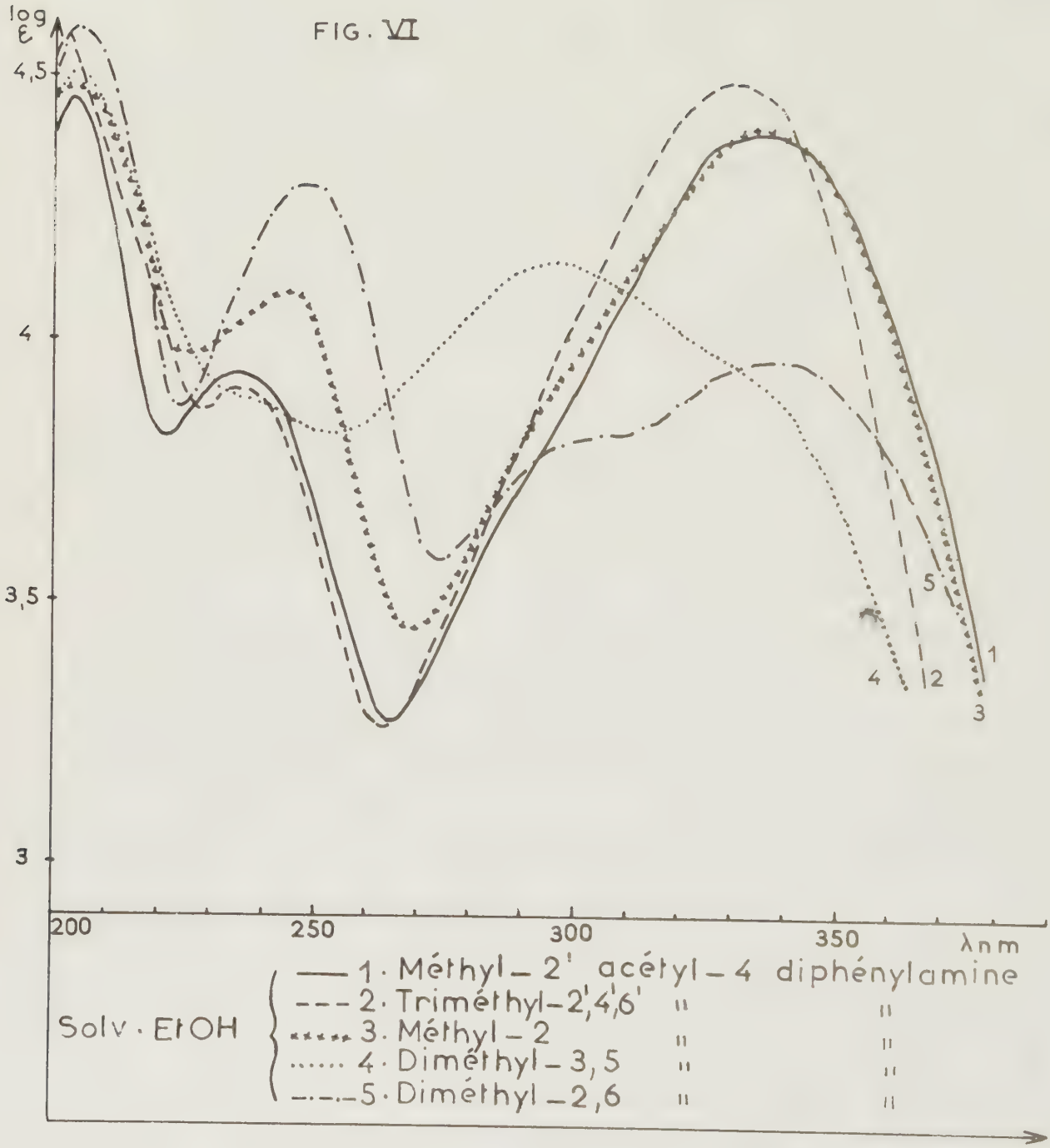


FIG. VI
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λnm
1
2
3
4
5
Solv. EtOH
1. Méthyl – 2' acétyl – 4 diphénylamine
2. Triméthyl – 2',4',6' " "
3. Méthyl – 2 " "
4. Diméthyl – 3,5 " "
5. Diméthyl – 2,6 " "

La bande de conjugaison, de grande longueur d'onde, subit dans les deux cas un déplacement hypsochrome(*) de 11-15 nm, aussi bien dans l'éthanol 95° que dans le cyclohexane. Ces déplacements hypsochromes représentent donc la perte de conjugaison du cycle "b" avec le reste de la molécule par suite de la rotation du noyau "b" autour de la liaison C_{ar}- N.

Pour l'acétyl-4 méthyl-2' diphénylamine, la diminution d'intensité de la bande (environ 6.700 dans l'éthanol et 3.300 dans le cyclohexane) est compatible avec la torsion du cycle "b" autour de la liaison C_{ar}- N.

Par contre, pour le dérivé triméthylé en -2',4',6', l'intensité de cette même bande ne varie pas : ceci paraît à priori anormal, car l'encombrement stérique peut détruire le recouvrement des orbitales π du cycle "b" et de l'orbitale du doublet libre de l'azote ; cependant, il favorise les apports purement inductifs des trois groupes méthyles et du noyau aromatique "b" qui acquièrent alors une importance suffisante pour maintenir l'intensité constante.

A. BALASUBRAMANIAN et coll. (3) ont noté, pour les nitro-2, 4 diphénylamines méthylées en -2' et -2',6', un comportement analogue de la bande de grande longueur d'onde ; l'absorption du dérivé diméthyl-2',6' est plus forte que celle du composé mono-méthylé en -2'.

On retrouve le même phénomène dans les spectres de l'aniline et de ses dérivés, où l'effet apporté par les groupes N-méthyles produit une exaltation importante du coefficient d'absorption (26).

Comme nous l'avons déjà mentionné, la bande de courte longueur d'onde vers 235 nm, apparaît nettement en solution alcoolique et se manifeste sous forme d'inflexion pour le dérivé triméthylé en solution cyclohexanique. Mais quel que soit l'encombrement stérique,

---

(*) Déplacement relatif à la bande de conjugaison de l'acétyl-4 diphénylamine λ = 345 nm (EtOH), λ = 321 nm (cyclohexane) : Tableaux I et II)

elle conserve son intensité (8.000 - 10.000). Elle ne peut donc être reliée à l'absorption d'un chromophore partiel constitué par le noyau "b" et le groupement NH, comme le supposent E.E. MILLIARESI (2) et V.A. IZMAIL'SKII (7, 10).

Enfin, nous devons noter que la symétrie de la bande de grande longueur d'onde n'est pas parfaite et nous avons relevé, en solution éthanolique, une inflexion vers 295 nm qui n'apparaît pas dans les solutions cyclohexaniques où elle est dissimulée par la bande de conjugaison (306-309nm).

b) - Acétyl-4 diphénylamines substituées sur le noyau "a" :

Nous trouvons, dans ces composés (figure VI), deux sortes d'encombrement stérique :

. soit au niveau de la fonction carbonyle

. soit au niveau du groupe amino.

Le Tableau V rassemble les données spectrales de ces dérivés, en solution éthanolique 95° et en solution dans l'heptane normal ou le cyclohexane.

La méthyl-3 et la diméthyl-2,5 diphénylamines conservent une bande de grande longueur d'onde légèrement déplacée vers le bleu (8 à 10 nm dans l'éthanol, 3 à 4 nm dans les solvants saturés) dont l'intensité ne subit qu'une très faible diminution. En effet, un seul groupe $-CH_3$ en ortho du groupement attracteur $-COCH_3$ ou du groupe donneur -NH provoque la gêne stérique.
Chacun des substituants $-CH_3$ crée une légère distorsion des liaisons $C_{ar}-N$ et $C_{ar}-COCH_3$, insuffisante pour modifier profondément les transitions électroniques établies entre les différentes parties de la molécule.

En effet, en solution éthanolique, les spectres de la p-aminoacétophénone et de la méthyl-2 amino-4 acétophénone ont une

bande de grande longueur d'onde de même intensité 19.700, respectivement à 317 et 311 nm.

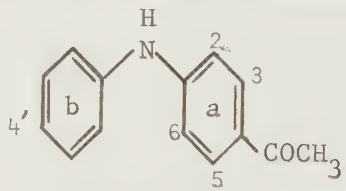
L'absorption, présente dans la région 317-337 nm, correspond donc à la transition de conjugaison impliquant la totalité de la molécule. Comme précédemment, nous retrouvons les autres bandes caractéristiques des acyl-4 diphénylamines : positions et intensités inchangées.

Les dérivés diméthylés en -3,5 subissent de profondes modifications spectrales, quel que soit le solvant utilisé. En effet, la bande de grande longueur d'onde, attribuée précédemment à la conjugaison totale de la molécule, apparaît sous forme d'inflexion sur le côté rouge de la bande à 295 nm, uniquement en solution éthanolique, et disparaît dans les solvants saturés par suite de son déplacement hypsochrome sous la transition à 295 nm. La bande à 295 nm voit son intensité doubler (14.500), indépendamment du solvant. Nous notons peu de changements dans l'intensité de la transition située à 240 nm qui n'apparaît que très faiblement sous forme de décrochement au bas des pics à 204-210 nm et 295 nm.

Dans ce type de dérivés, la fonction carbonyle n'est plus conjuguée avec le reste de la molécule, car les deux groupes $-CH_3$ obligent le plan contenant la fonction cétonique (CH_3-C=O) à tourner autour de la liaison C_{ar}- C. Cette rotation, que l'on retrouve dans les acétophénones (27, 31), les benzaldéhydes (28) substituées en -2 et -6, les nitro-4 anilines (29) substituées en -2,3,5 et -6 par des méthyles, ainsi que dans beaucoup d'autres dérivés substitués en ortho des acétophénones (30), se manifeste essentiellement par un effet hypochrome accompagné en général d'un effet hypsochrome de la bande de conjugaison.

Le déplacement et l'affaiblissement de la bande située à l'origine à 345 ou 321 nm (suivant le solvant) confirment nettement la non planéité du cycle "a" et du groupement CH_3-C=O. Le chromophore $COCH_3$ ne jouant pratiquement plus son rôle d'attracteur d'électrons, les dérivés se comportent alors comme de simples diphénylamines

- TABLEAU V. -

						Bandes benzénoïdes		Chromophore Ar - $COCH_3$		Chromophore diphénylamine			
2	3	5	6	4'	Solvant	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
	CH_3				EtOH	204	32.600	244	10.950	296*	7.170	337(1)	28.900
					Heptane	212	11.920	239	9.560			317	26.330
CH_3		CH_3			EtOH	203	29.550	244	12.000	295*	7.950	335	24.500
					Heptane	214	17.240	242	11.440			318	22.770
	CH_3	CH_3			EtOH	204	32.400	240*	7.400	295	14.300	328*	9.300
					Cyclohexane			240*	6.560	294	14.900		
	CH_3	CH_3		OCH_3	EtOH	204	35.000	240*	8.300	295	12.000	330*	8.500
					Heptane	214	10.770	240*	7.420	294	10.770		
CH_3			CH_3		EtOH	205	39.100	249	19.900	300*	6.400	338	9.230
					Cyclohexane			244	19.000	300*	9.870	316	11.850

(1) Les valeurs soulignées correspondent aux chromophores envisagés.

alcoylées pour lesquelles la bande de conjugaison se manifeste à 295 nm.

Enfin, dans le cas de l'acétyl-4 diméthyl-2,6 diphénylamine, les deux groupes $-CH_3$ font subir une rotation importante au cycle "a" autour de la liaison C_{ar}- N et l'isolent en partie du reste de la molécule et du pont -NH-.
Toutefois, malgré le très fort encombrement stérique, la bande de conjugaison à 345 nm ou 321 nm ne disparaît pas complétement et se situe à 338 nm ou 316 nm (respectivement dans l'éthanol et le cyclohexane). Par contre, son intensité est fortement abaissée ($\Delta\varepsilon$ = -20.000 et -15.000).

Ce résultat attendu est à rapprocher de ceux observés pour l'acide diméthyl-3,5 amino-4 benzoïque et son ester méthylique où l'on constate un léger déplacement hypsochrome et une intensité constante de la bande, et de ceux des N-alcoyl anilines substituées en o-,o'- où il y a conservation de la position et abaissement de l'intensité (26, 32).

La perte de conjugaison totale se confirme par l'augmentation de l'intensité de la bande située à 249 ou 244 nm (éthanol ou cyclohexane) ; $\Delta\varepsilon \simeq$ + 8.000. Cet effet hyperchrome est dû à la superposition possible de trois transitions :

- une bande déjà existante dans les autres dérivés et que nous avons attribuée aux noyaux benzéniques eux-mêmes.
- une bande susceptible de figurer une transition du type N-alcoyl aniline. En effet, dans les spectres des alcoyl-diphénylamines, nous avons constaté, pour les dérivés diméthyl-2,6 et triméthyl-2,4,6, un effet hyperchrome ($\Delta\varepsilon \simeq$ + 5.000) pour la bande à 245 nm. Celle-ci correspondrait donc au noyau "b".
- une bande due au chromophore du type acétophénone (noyau "a") qui, par suite de l'encombrement stérique des deux méthyles en -2 et -6, agit indépendamment du reste de la molécule.

TABLEAU VI. - Données spectrales des acyl-4 diphénylamines substituées.

a				b				SOLVANT	Bandes benzénoïdes		Chromophore Ar - $COCH_3$		Chromophore diphénylamine			
2	3	5	6	2'	4'	5'	6'		λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
	CH_3	CH_3		CH_3				EtOH	208	32.640	238*	8.600	294[1]	11.400	330*	8.300
								Cycloh.			234*	10.150	288	14.700		
	CH_3	CH_3		CH_3		CH_3		EtOH	208	33.550	235*	10.000	295	10.950	330*	8.500
								Cycloh.			236*	11.400	292	14.560		
	CH_3	CH_3		CH_3	CH_3		CH_3	EtOH	202	40.000	240	9.860	306	9.320	328*	8.250
								Cycloh.			236*	10.790	286	12.400		
CH_3			CH_3	CH_3				EtOH	206	45.300	246	17.920	298*	5.780	332	10.870
								Cycloh.			242	17.000	292	8.860	314	10.460

(1) Les valeurs soulignées correspondent aux chromophores envisagés.

c) - Acétyl-4 diphénylamines substituées sur les noyaux "a" et "b" :

Dans cette dernière partie, nous avons classé les composés présentant une gêne stérique, au niveau de l'azote, sur le noyau "a" et une gêne stérique, au niveau de l'azote ou au niveau du carbonyle, sur le noyau "b", (figure VII). Le Tableau VI rassemble les données spectrales de ces dérivés.

Les trois premiers composés du Tableau VI, diméthylés en -3,5, sont à rapprocher de l'acétyl-4 diméthyl-3,5 diphénylamine. En effet, bien que les positions en -2' ou en -2',6' soient occupées par les groupes $-CH_3$, nous observons, en solution éthanolique, l'inflexion vers 330 nm d'intensité voisine de 8.000 et la bande à 295-306 nm attribuée au chromophore diphénylamine.

L'intensité de cette dernière bande décroît légèrement en fonction de l'encombrement stérique présent sur le noyau "b" (passage de 11.400 à 9.300). Toutefois, cette diminution n'est pas aussi nette que dans le cas des alcoyl-2' et -2',6' diphénylamines ; cela est probablement dû au chevauchement partiel des deux bandes à 295-300 et 330 nm.

Nous avons décomposé la partie spectrale (33) comprise entre 250-350 nm pour les trois composés les plus représentatifs de cette série : diméthyl-3,5, triméthyl-2',3,5, pentaméthyl-2',4',6',3,5 acétyl-4 diphénylamines.

Pour cela, nous avons pris comme bande de référence l'inflexion vers 330 nm en raison de son intensité pratiquement constante et parce qu'elle représente le chromophore cétonique isolé par les deux groupes méthyles en positions -3 et -5.

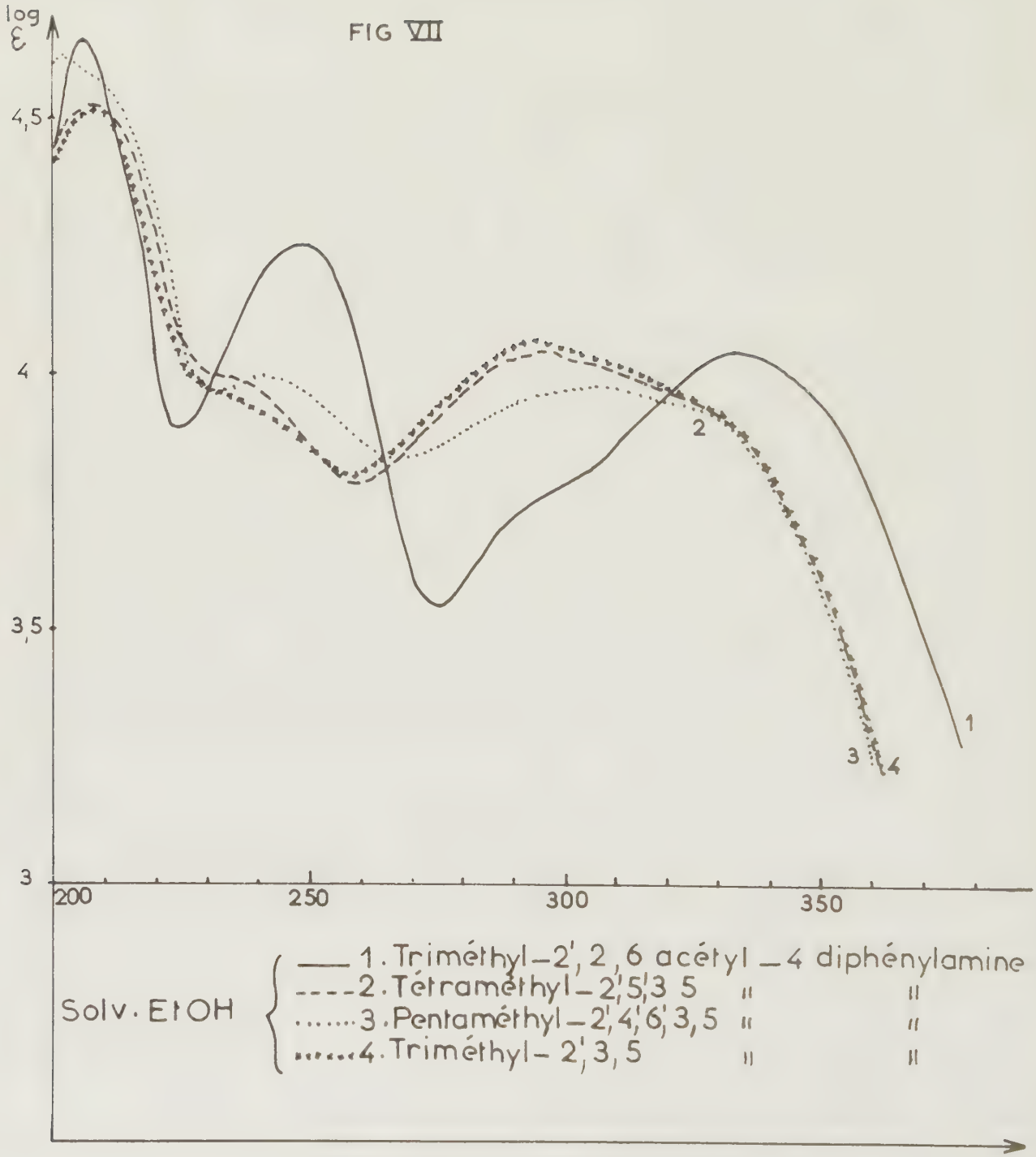


FIG VII
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
1
2
3
4
Solv. EtOH
1. Triméthyl-2', 2, 6 acétyl -4 diphénylamine
2. Tétraméthyl-2', 5', 3 5 " "
3. Pentaméthyl-2', 4', 6', 3, 5 " "
4. Triméthyl- 2', 3, 5 " "

Nous obtenons, pour la bande située vers 295 nm, les valeurs suivantes rassemblées dans le Tableau VII (solvant EtOH 95°), (figures VIII a, b, c).

TABLEAU VII. - Décomposition spectrale

Acétyl-4 diphénylamines	λ	ε	λ	ε	λ	ε
Diméthyl-3,5	240	7.800	290	12.000	328	9.000
Triméthyl-2',3,5	245	8.000	290	10.500	330	8.000
Pentaméthyl-2',4',6',3,5	241	9.880	285	6.800	325	8.500

Il y a donc, pour le dérivé pentaméthylé, à la fois effet hypsochrome et diminution des intensités en raison de l'encombrement stérique. Le chevauchement des deux bandes empêchait d'interpréter ce résultat fourni par la décomposition spectrale.

En solution dans le cyclohexane, le recouvrement de la bande de grande longueur d'onde par la bande à 290 nm est plus important et ne provoque pas d'interférence dans leur position. Ainsi, les intensités plus élevées des transitions s'expliquent par ce recouvrement.

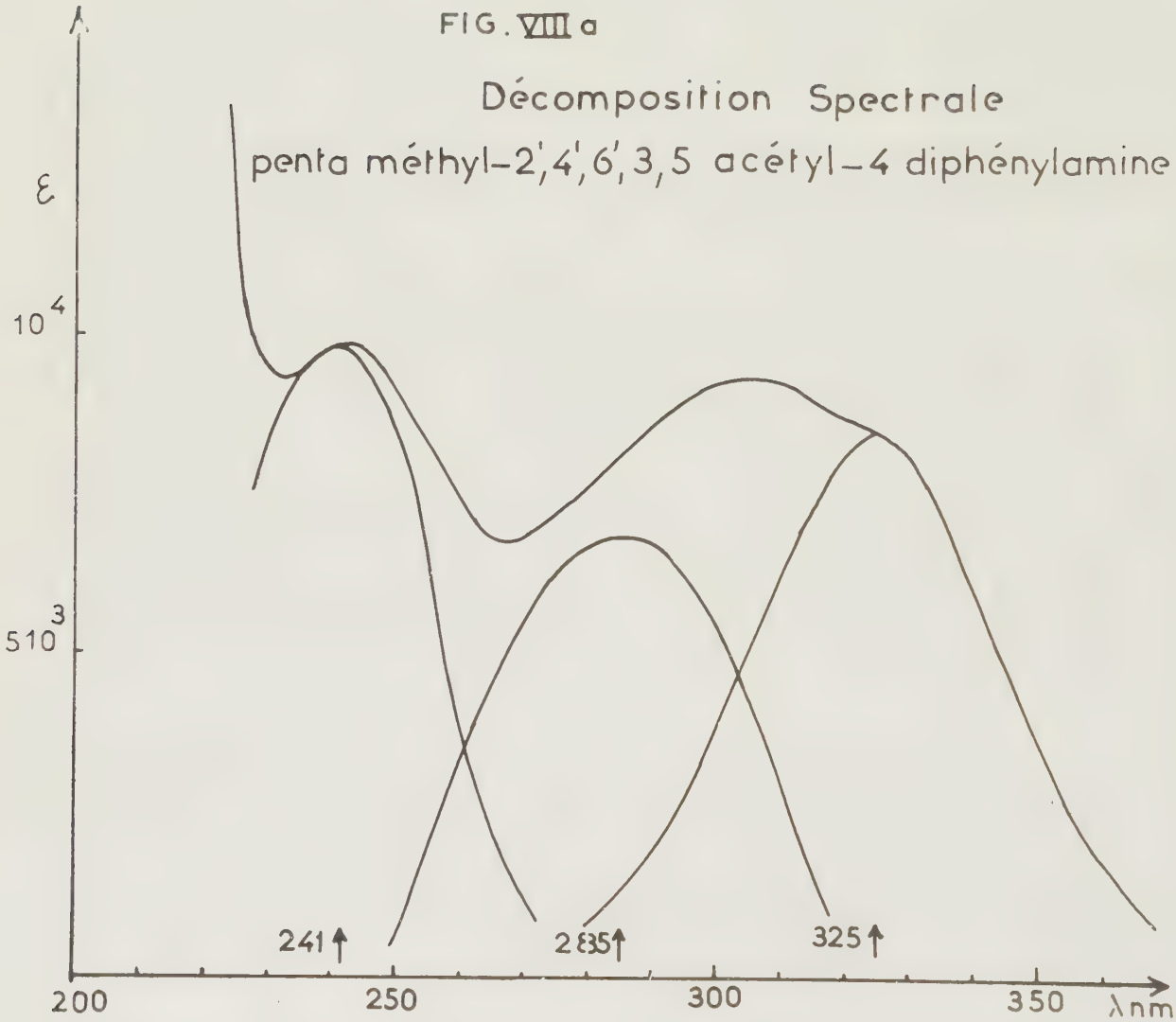
Le dérivé triméthyl-2,6,2' acétyl-4 diphénylamine présente les deux bandes principales attribuées, l'une (332 nm dans EtOH ou 314 nm dans le cyclohexane) au système conjugué principal, l'autre (246 nm EtOH ou 242 nm cyclohexane) aux chromophores partiels : acétophénone (partie "a" de la molécule) et N-alcoyl aniline (partie "b" de la molécule).

Toutefois, si on le compare au dérivé diméthyl-2,6, le méthyle en -2' produit un léger effet hypsochrome sur les bandes précédentes .

FIG. VIII a

Décomposition Spectrale

penta méthyl-2',4',6',3,5 acétyl-4 diphénylamine



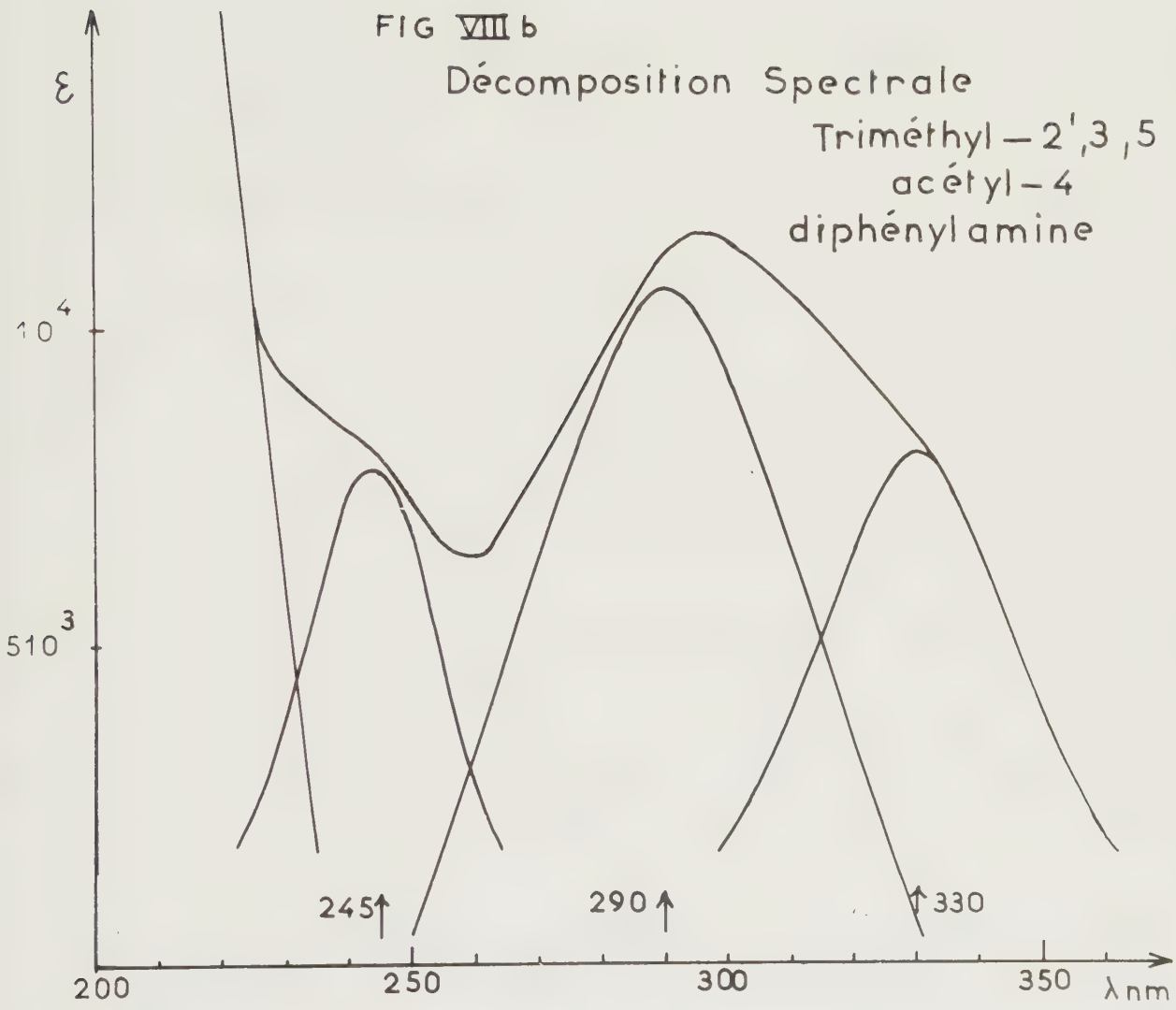


FIG VIII b
Décomposition Spectrale
Triméthyl – 2',3,5
acétyl – 4
diphénylamine
ε
10^4
510^3
245
290
330
200
250
300
350
λ nm

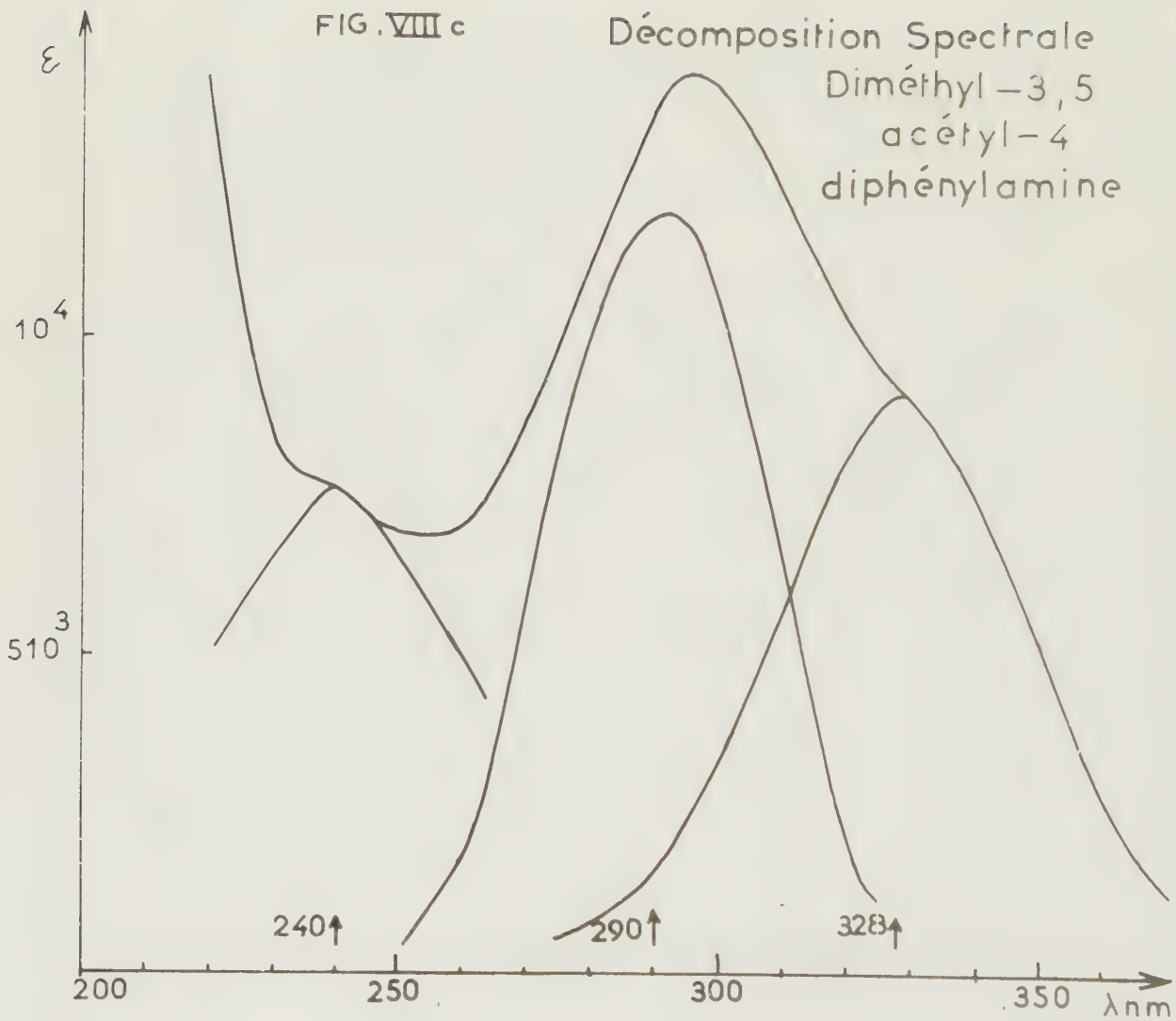


FIG. VIII c
Décomposition Spectrale
Diméthyl-3,5
acétyl-4
diphénylamine
ε
10^4
5 10^3
240
290
328
200
250
300
350
λnm

- Diméthyl-2,6		332 nm	246 nm
- Triméthyl-2,6,2'	(EtOH)	-6	-2
	(Cyclohexane)	-2	-2

De même, dans l'ensemble, les intensités subissent un léger effet hypochrome.

L'étude de l'encombrement stérique des acyl-4 diphényl-amines, au niveau de la fonction carbonyle ou de l'atome d'azote, sur les cycles "a" ou "b" nous permet de formuler les conclusions suivantes :

. Un seul groupe méthyle en ortho de la fonction amine (cycle "a" ou "b") ou de la fonction carbonyle, ne crée pas une gêne stérique importante. La bande de conjugaison totale ne subit qu'un faible déplacement hypsochrome et conserve pratiquement son intensité.

. L'introduction de groupes méthyles en -2',6' rompt la conjugaison et confère alors à la partie "b" de la molécule un très fort effet inductif. Ceci explique la bande de grande longueur d'onde vers 330 nm (EtOH) ou 306 nm (cyclohexane) et surtout son intensité élevée (à comparer avec la (N-méthyl-amino)-4 acétophénone).

. L'introduction de groupes méthyles en -2',2 et -6 scinde la conjugaison en deux chromophores :

- un, du type acétophénone (240-250 nm, partie "a" de la molécule),
- un, impliquant la totalité de la molécule mais correspondant à une transition fortement perturbée : effets

hypsochrome et hypochrome de la bande de grande longueur d'onde (330 nm, $\varepsilon \simeq 10^4$).

. Les groupes méthyles en ortho du carbonyle (positions -3 et -5), isolent presque totalement le chromophore cétonique (il ne reste qu'une inflexion à 330 nm, ε = 8.500 dans EtOH), quelle que soit la position des autres groupes méthyles sur le cycle "b". La bande correspondant au chromophore diphénylamine apparaît alors à 290 nm ($\varepsilon \simeq$ 12.000).

Nous retiendrons de cette étude que :

- au niveau -3,5, l'encombrement stérique est le plus important (isolement du chromophore cétonique),
- au niveau -2',6' ou -2,6, la conjugaison totale, bien que fortement perturbée, se manifeste encore par suite de la souplesse d'ouverture de l'angle C_{ar}- N - $C_{ar'}$.
- au niveau -2, -2' ou -3, la gêne stérique n'est pas suffisante pour modifier l'orbitale moléculaire de conjugaison des acyl-4 diphénylamines.

II. - SPECTRES DES ACYL-2 DIPHENYLAMINES.

Ces composés présentent tous une particularité caractéristique : la liaison hydrogène intramoléculaire(*) qui s'établit entre l'oxygène du groupe carbonyle et l'hydrogène de la fonction amine. Elle est du même type que celle rencontrée dans les o-aminoacétophénones, les o-aminonitrobenzènes (34), les acides o-aminobenzoïques ...

Si les spectres IR de tous ces dérivés sont caractérisés par l'abaissement des fréquences N-H et C=O ou NO_2, en UV la liaison hydrogène intramoléculaire se manifeste par une bande d'intensité moyenne (5.000-7.000) située vers les grandes longueurs d'onde (350-400 nm).

Les spectres des acyl-2 diphénylamines présentent trois autres bandes, dans les régions 228-230 nm, 245-260 nm et 280-300 nm, dont les intensités sont comprises entre 10^4 et 2.10^4.

ESSAI D'ATTRIBUTION DES BANDES D'ABSORPTION DES ACYL-2 DIPHENYLAMINES.

a) - Anilines ortho-substituées (Tableau VIII) :

L'attribution des bandes d'absorption de certains de ces dérivés a donné lieu à plusieurs études. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les travaux effectués par :

(*) Cette liaison hydrogène intramoléculaire est mentionnée dans le chapitre IV : Etude IR des acyl-2 diphénylamines.

- A.E. LUTSKII et V.N. KONEL'SKAYA (34) sur les o-nitro N-méthyl-anilines,
- M.J. KAMLET, H.G. ADOLPH et J.C. HOFFSOMMER (35) sur les N-alcoyl et N,N-dialcoyl dinitro-2,4 anilines,
- W.F. FORBES et coll. (36) sur les acétophénones et les acides benzoïques o-substitués, en particulier par le groupement NH_2.
- P. GRAMMATICAKIS (37) sur la N,N-diméthyl benzaldéhyde et l'acide N-méthyl anthranilique.

A.E. LUTSKII et coll. (34) classent les bandes présentes dans les spectres des o-nitroanilines et les attribuent :

- au chromophore C_6H_5- NH - CH_3, bande de courte longueur d'onde (236 nm),
- au chromophore C_6H_5- NO_2, bande située vers 280 nm,
- et ils désignent par "A" la transition de grande longueur d'onde 425-430 nm : celle-ci correspondrait à un transfert de charge mettant en jeu les électrons p et π des deux groupes fonctionnels (donneur-accepteur).

De la même façon, M.J. KAMLET et coll. (35) attribuent les bandes des N-alcoyl dinitro-2,4 anilines, situées vers 330-340 nm et 380-390 nm respectivement aux transferts de charges du type :

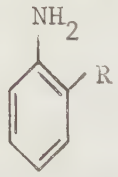
$$^{+}NH_2 = C_1 - C_4 = NO_2^{-} \qquad \text{et} \qquad ^{+}NH_2 = C_1 - C_2 = NO_2^{-}.$$

FORBES et coll. (36) pensent que la bande de grande longueur d'onde (appelée "C" par ces auteurs) des acétophénones substituées en ortho représente, pour un substituant donneur d'électrons, l'effet conjugatif qui s'établit entre les deux groupes fonctionnels. Cette bande reste insensible à des effets stériques appréciables. Mais les auteurs estiment qu'un effet mésomère important diminuera l'intensité de la bande "C".

Cela paraît peu compatible avec l'augmentation de l'intensité dans le cas de l'o-aminoacétophénone.

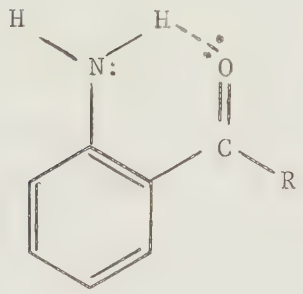
En effet, toujours d'après FORBES, un angle inter-plan grand favoriserait la transition conduisant à la bande "C". Or, il semble que cet angle est minimum, pour l'o-aminoacétophénone, à cause de la liaison intramoléculaire établie entre l'hydrogène de l'amine et l'oxygène du carbonyle.

TABLEAU VIII. - o-anilines présentant une liaison hydrogène intramoléculaire.

	Solvant	Bandes benzénoïdes		Chromophore aniline		Chromophore liaison hydrogène	
		λ	ε	λ	ε	λ	ε
$COCH_3$	EtOH	227	25.460	256 262*	6.370 4.950	364	5.000
	Cyclohexane	225 232*	25.150 20.640	252 260*	5.970 3.980	350	4.550
COC_6H_5	EtOH	235	21.430	260*	9.810	378	5.980
COOH	EtOH (38)			247	6.500	332	4.500
$N-CH_3$, COOH	EtOH (37)			252	5.000	353	5.000
CHO	Cyclohexane (38)			255 261*	5.620 3.900	352	4.680
NO_2	EtOH (2)	231	16.600	276	4.900	403	5.300
	Hexane (1)	230	21.400	273	5.620	385	5.900
$COOCH_3$	EtOH (37)			247	5.000	337	5.000
$NH-CH_3$, $COOCH_3$	EtOH (37)			252	5.000	353	5.000

Il nous paraît donc logique d'attribuer aux trois bandes les caractéristiques suivantes :

1) - <u>bande de grande longueur d'onde 350-380 nm</u> (ε = 4.500-6.000).
Elle représente une transition impliquant les deux groupes fonctionnels : donneur-accepteur d'électrons. Mais, par sa position (longueur d'onde plus grande que dans le cas des dérivés para) et par son intensité (plus faible que pour les dérivés homologues para), elle peut aussi représenter un nouveau type de chromophore cyclique à 6 chaînons où intervient la liaison hydrogène intramoléculaire. En effet, la liaison hydrogène crée un pseudo-cycle susceptible de donner lieu à un système conjugué particulier, dans lequel le doublet libre de l'azote acquiert le caractére d'une double liaison.



2) - <u>bande de moyenne longueur d'onde 250-260 nm</u>.
Elle correspond alors au reliquat de conjugaison du groupe carbonyle avec le cycle aromatique ; ce qui est mentionné par A.E. LUTSKII (34) dans le cas des o-nitroanilines. En effet, l'intensité de cette transition est diminuée de moitié par rapport à celle de l'acétophénone.
Nous devons remarquer, pour l'o-aminobenzophénone, l'influence apportée par un deuxième groupe phényle sur l'intensité de cette bande, qui passe de 6.300 à 9.800. Ceci paraît confirmer la participation des cycles aromatiques à l'établissement de cette transition.

3) - <u>bande de faible longueur d'onde 230 nm.</u>
D'intensité relativement élevée, elle est caractéristique des transitions benzénoïdes.
Nous ne pensons pas, comme le dit LUTSKII, qu'il soit possible de la relier au chromophore Ar-NH_2 à cause de son intensité élevée et de sa position légèrement inférieure à celle de la bande correspondante de l'aniline.

b) - Acyl-2 diphénylamines (Tableau IX, figure IX)

Tous les spectres des acyl-2 diphénylamines, substituées ou non, présentent en plus des trois bandes mentionnées dans le paragraphe a), une bande située vers 280-290 nm d'intensité moyenne.

Nous attribuons à ces différentes transitions les chromophores suivants :

1) - bande à 220-230 nm, ε = 17.000-22.000 : transition du type benzénoïde, propre aux cycles aromatiques = chromophore -Ar-.

2) - bande à 245-255 nm, $\varepsilon \simeq$11.000-22.000 : transition impliquant la fonction carbonyle et le cycle (ou les cycles) aromatique (s) adjacent (s) = chromophore -Ar-COR. L'intensité de cette bande augmente lorsque le radical R = CH_3 est substitué par un radical aromatique tel que $-C_6H_5$.

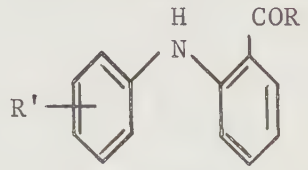
3) - bande 280-290 nm, ε = 7.000-13.000.
Nous l'attribuons à la transition faisant intervenir les deux cycles aromatiques adjacents à la fonction amine = chromophore Ar - NH - Ar.
Cette bande subit des variations d'intensité chaque fois que la position -2' est occupée par un groupe $-CH_3$ ou $-OCH_3$: effet hypsochrome $\Delta\varepsilon$ = -3.000.
Le même effet, dû à l'encombrement stérique, a déjà été mentionné dans l'étude des diphénylamines alcoylées substituées en ortho par de tels groupements.
Nous retrouvons cette bande dans les acyl-2 carbazoles et les acyl-2 acridans (38) (Tableau X).

TABLEAU IX. - Acyl-2 diphénylamines.

R	R' 2'	R' 3'	R' 4'	R' 5'	R' 6'	Solvant	Bandes benzénoïdes λ	Bandes benzénoïdes ε	Chromophore Ar - COR λ	Chromophore Ar - COR ε	Chromophore diphénylamine λ	Chromophore diphénylamine ε	Chromophore liaison hydrogène λ	Chromophore liaison hydrogène ε
CH_3						EtOH	228	17.600	250	12.060	288	10.175	389	6.450
						Cyclohex.	228	22.000	252	12.450	288	12.450	380	7.600
C_2H_5						EtOH	229	16.220	251	11.080	289	13.330	389	5.420
C_6H_5						EtOH	233	11.600	255	17.540	283*	10.550	405	6.340
CH_3			OCH_3			EtOH	228	24.230	246	17.800	282	13.200	385	9.000
						Cyclohex.	214 229	20.540 20.730	248	13.000	283	10.550	381	7.160
CH_3		CH_3				EtOH	228	20.960	248	13.680	288	11.210	387	7.460
CH_3	CH_3					EtOH	229	21.980	245*	12.300	283	7.730	385	7.250
						Cyclohex	208 228	20.780 24.115	244*	12.060	283 296*	8.250 6.350	379	7.140
CH_3	OCH_3					EtOH	212 229	21.950 20.180	248	16.410	283 305	9.090 8.850	395	6.774
						Cyclohex.	210 230	22.320 21.740	244*	16.120	283 305	9.465 9.920	384	7.630

..../...

TABLEAU IX (suite)



(suite)

R	R' 2'	3'	4'	5'	6'	Solvant	Bandes benzénoïdes λ	ε	Chromophore Ar - COR λ	ε	Chromophore diphénylamine λ	ε	Chromophore liaison hydrogène λ	ε
CH_3			CH_3			EtOH	205 228	20.930 18.650	248	12.740	286	11.280	384	6.600
C_2H_5	OCH_3					EtOH	212 230	21.965 16.475	246*	12.110	284 307	10.050 9.510	370* 395	3.800 4.820
C_6H_5			CH_3			EtOH	234*	14.150	257	20.760	280*	11.900	415	7.090
C_6H_5	CH_3					EtOH	233*	15.640	255	19.560	300*	4.730	360* 405	1.950 7.300
C_6H_5	OCH_3					EtOH	229*	16.200	255	22.040	305	7.570	415	7.040
C_6H_5			OCH_3			EtOH	203	34.230	254	21.170	276*	13.260	404	8.110
CH_3	CH_3			CH_3		EtOH	229	23.950	245* 260*	13.640 10.560	282 300*	6.990 4.350	385	7.140
						Cyclohex.	214 229	22.710 25.360	244*	12.870	282 296*	7.570 5.300	372	7.190
CH_3	CH_3		CH_3		CH_3	EtOH	199 230	48.700 25.810	245*	10.800	265	9.206	340* 382	2.210 7.460
						Cyclohex.	202 229	29.670 28.730	248*	8.900	265	8.400	374	7.390

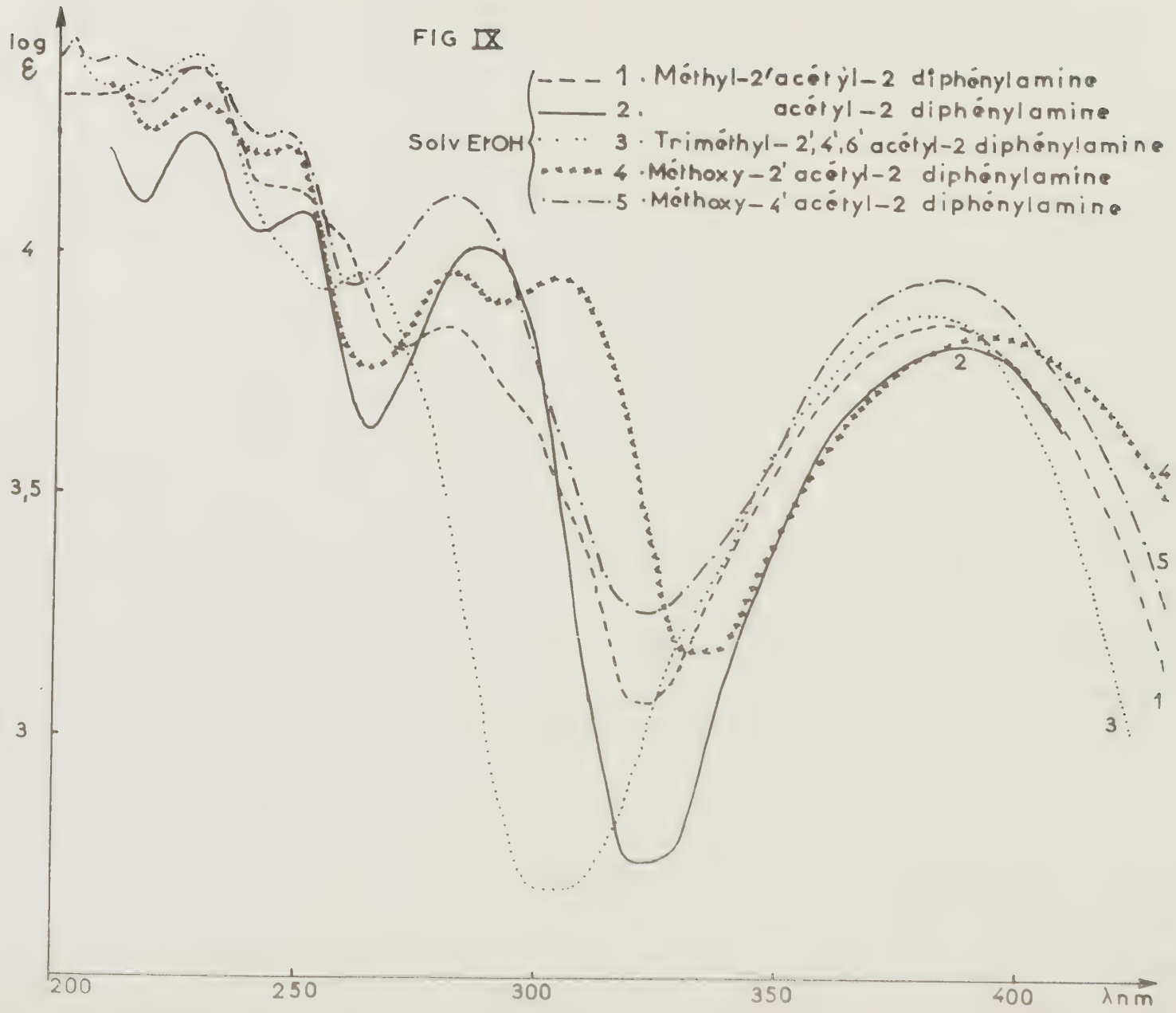
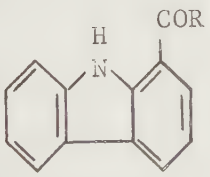
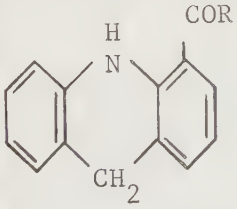


FIG IX
log ε
Solv EtOH
1 · Méthyl-2'acétyl-2 diphénylamine
2 · acétyl-2 diphénylamine
3 · Triméthyl-2',4',6' acétyl-2 diphénylamine
4 · Méthoxy-2' acétyl-2 diphénylamine
5 · Méthoxy-4' acétyl-2 diphénylamine
4
3,5
3
200
250
300
350
400
λnm
1
2
3
4
5

4) - bande à 380-405 nm, $\varepsilon \approx 8.000$; le chromophore associé à cette transition, comme dans le cas des o-aminoacétophénones, résulte du pseudo-cycle à 6 chaînons conjugués formé par la liaison hydrogène intramoléculaire.
Ni la polarité du solvant (éthanol, cyclohexane) ni le substituant porté par le cycle non cétonique, ne déplacent pratiquement la position ($\Delta\lambda$ = 5-10 nm) et conservent l'intensité de la bande. Par contre, le radical R porté par la fonction cétonique a tendance à produire un léger déplacement bathochrome sans modification appréciable de l'intensité.

Les spectres des acyl-2 carbazoles et acyl-2 acridans présentent, légèrement déplacée vers les longueurs d'onde plus grandes, cette bande dont l'intensité est comparable à celle des acyl-2 diphénylamines (Tableau X).

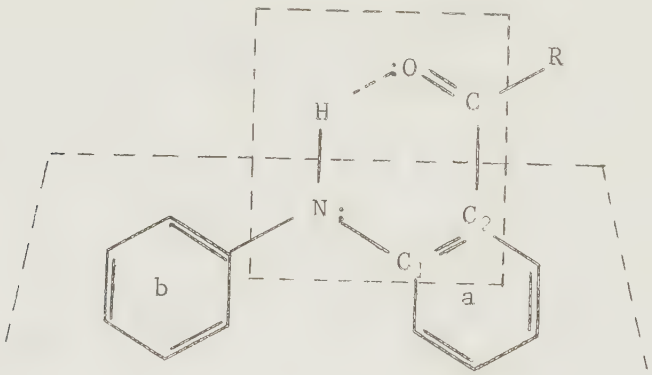
TABLEAU X. - Hétérocycles azotés substitués en ortho par -COR.

Composé	R	Solv.	Bandes benzénoïdes		Chromophore Ar - COR		Chromophore diphénylamine		Liaison hydrogène	
			λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
	CH_3	EtOH	223	48.420	253	12.910	289	18.000	320* 378	4.770 8.710
	C_2H_5	EtOH	224	46.170	254	10.600	289	17.790	320* 379	5.130 8.910
	CH_3 (38)	MeOH	≈ 230	12.000	250	11.000	297	10.000	400	7.100
	$CHCl_2$ (38)	MeOH			≈ 256	12.600	≈ 295	9.000	435	5.400

La classification des bandes UV des aycl-2 diphénylamines nous permet de constater que la transition attribuée au chromophore diphénylamine est toujours présente vers 285 nm.

Alors que dans la diphénylamine, son intensité est de l'ordre de 21.000, dans les composés acylés en -2 mais non substitués, elle subit un abaissement d'environ 9.000. Cet effet hypochrome résulte de l'affaiblissement de la transition électronique à travers l'ensemble du chromophore Ar - N - Ar. En effet, la partie de ce chromophore, comprenant l'azote et les carbones C_1 et C_2 , se trouve incluse dans le chromophore formé par le pseudo-cycle. Cette zone d'interaction est à l'origine de la perte d'intensité de la bande de conjugaison (285 nm).

De plus, la liaison hydrogène intramoléculaire maintient fixe l'angle formé par l'axe des orbitales π du cycle "a" et l'orbitale p de l'azote. Par conséquent, l'angle constitué par les mêmes éléments du cycle "b" et de l'azote peut devenir plus important que celui rencontré dans les dérivés non liés.



La rotation du cycle "b" se confirme dans le cas des acyl-2 diphénylamines substituées en -2' car la bande à 285 nm subit une importante diminution d'intensité (ε = -2.000 à -3.500) et un effet hypsochrome. La triméthyl-2',4',6' acétyl-2 diphénylamine en est un exemple caractéristique.

En conclusion, les spectres UV des acyl-2 diphénylamines confirment :

- d'une part, la présence du chromophore Ar - NH - Ar : chromophore diphénylamine dans lequel le doublet libre de l'azote participe à la conjugaison,

- d'autre part, l'existence d'un nouveau chromophore pseudo-cyclique conjugué, créé par l'intermédiaire de la liaison hydrogène intramoléculaire et où interviennent les fonctions amine et carbonyle.

III. - SPECTRES DES ACYL-3 DIPHENYLAMINES.

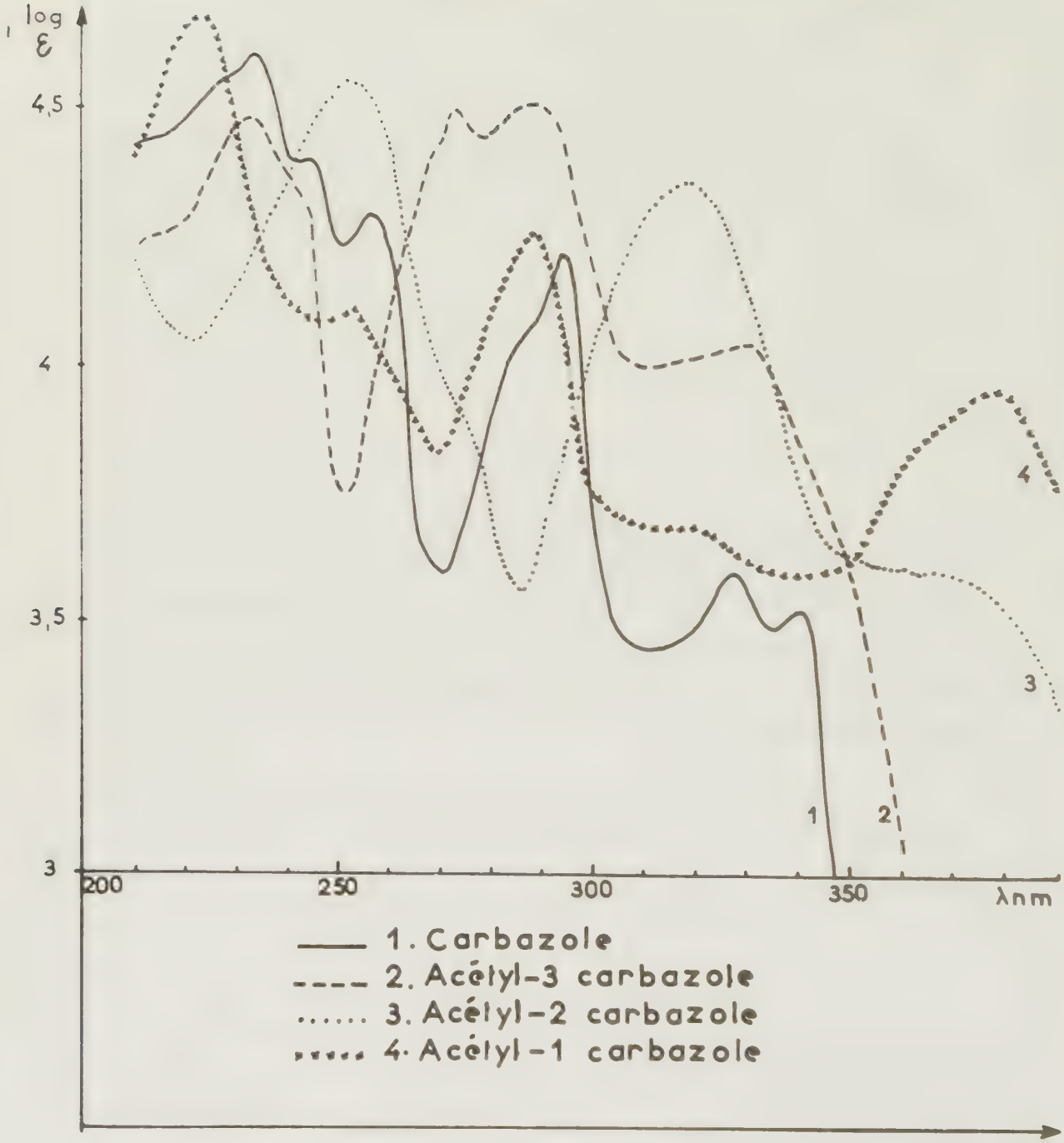
Le groupement carbonyle ne peut, à cause de sa position méta, se conjuguer effectivement avec le groupe donneur - NH -. Ainsi, la fonction cétonique ne modifiera pas le chromophore principal de la diphénylamine. Le seul changement spectral prévisible sera apporté par le chromophore du type acétophénone qui pourra agir indépendamment.

En plus de ces deux bandes, les spectres des acétyl-, propionyl- et benzoyl-3 diphénylamines présentent, une bande de faible longueur d'onde du type benzénoïde et une bande de très faible intensité et de grande longueur d'onde (Tableau XI-a).

Ces composés possèdent donc la transition caractéristique du chromophore diphénylamine à 280-290 nm et d'intensité voisine de 18.000, et nous pouvons établir une comparaison entre leurs spectres et ceux du carbazole et des acyl-carbazoles (Tableau XI-b), (fig. X).

Comme nous l'avons vu (chapitre II), le spectre du carbazole s'identifie en partie à la superposition des absorptions "diphénylamine et diphényle". Toutefois, l'importance du chromophore

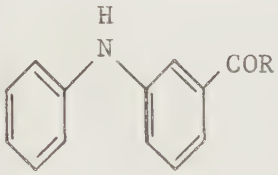
FIG·X


log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λnm
1
2
3
4
1. Carbazole
2. Acétyl-3 carbazole
3. Acétyl-2 carbazole
4. Acétyl-1 carbazole

diphényle l'emporte sur le chromophore diphénylamine dans les acyl-carbazoles, quel que soit l'emplacement du substituant o-, m-, p- (-1,-2,-3) par rapport à l'hétéroatome. Ainsi, les acyl-1 et les acyl-3 carbazoles présentent une bande de conjugaison intense vers 290 nm résultant :

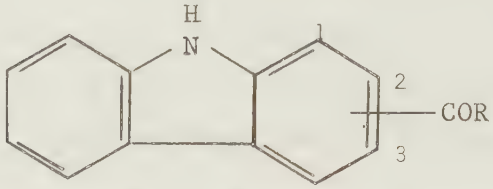
- soit de la superposition de la bande diphényle déplacée et du chromophore diphénylamine (acyl-3),
- soit de ce dernier inchangé.

TABLEAU XI-a. - Spectres des acyl-3 diphénylamines (Solvant EtOH 95°)

		Bandes benzénoïdes		Chromophore Ar - COR		Chromophore diphénylamine		$n \longrightarrow \pi^*$	
		λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
R =	CH_3	239	14.450	259	13.600	292	17.800	360-390 palier	1.390
	C_2H_5	239	16.640	256	16.190	292	18.750	365 palier	1.910
	C_6H_5			259	18.120	282	19.120		
Amino-3 acétophénone		230	21.550	256*	6.630			334	1.870

Par contre, pour les acyl-2 carbazoles (figure X) où le groupe -COR est situé en para du lien diphényle, la bande de conjugaison se déplace vers les longueurs d'onde plus grandes (320 nm) et le chromophore diphénylamine n'existe que sous forme d'inflexion vers 274*- 280 nm.

TABLEAU XI-b. - Spectres des acyl-carbazoles (EtOH 95°)



1 -COR	Bandes benzénoïdes		Chromophore diphényle		Chromophore diphénylamine				Liaison hydrogène	
CH_3	223	48.420	253	12.910	289	18.025	320*	4.770	378	8.710
C_2H_5	224	46.270	254	10.600	289	17.780	320*	5.130	379	8.910

2 -COR	Bandes benzénoïdes		Chromophore diphénylamine		Chromophore diphényle			
CH_3	253	36.240	274*	8.220	319	22.800	370*	4.000
C_2H_5	253	38.300	274*	8.600	318	22.660	370*	3.750
C_6H_5	257	34.880	283	10.925	326	20.920		

3 -COR	Bandes benzénoïdes		Chromophores diphénylamine et diphényle		Chromophore diphénylamine - COR	
CH_3	233 244*	30.670 20.300	273 289	31.680 32.610	330	10.985
C_2H_5	234 244*	31.110 21.780	273 288	31.420 33.600	330	10.575
C_6H_5	234 244*	34.900 28.950	260 283 297	14.660 26.360 24.950	335 350	12.020 10.530

Carbazole 234(40.400) 245(25.100) 257(19.630) 285*(11.200) 327(3.840)

Diphényle 205(42.600) 248(17.000)

D'autre part, les spectres de tous ces dérivés font apparaître des bandes de longueurs d'onde plus courtes (220-250 nm) attribuées aux transitions benzénoïdes ou au chromophore partiel Ar - COR (253 nm).

Pour les acyl-3 diphénylamines, la bande à 239 nm correspond à une transition benzénoïde recouvrant un résidu de la transition du type aniline que nous retrouvons à 230 nm dans la m-aminoacétophénone. Il est d'autant plus difficile de conclure que les spectres ne fournissent pas de bandes nettement distinctes dans la région 220-250 nm.

De même, la bande de grande longueur d'onde (360-390 nm) et de très faible intensité est présente dans le spectre de la m-aminoacétophénone (330 nm). A.E. LUTSKII (39) classe cette bande (330 nm) parmi les transitions faisant intervenir les électrons p du donneur (NH_2) et l'orbitale antiliante π^* de l'accepteur ($COCH_3$), ce qui correspondrait à une bande de conjugaison. Nous ne pensons pas qu'il puisse en être ainsi dans le cas des acyl-3 diphénylamines. L'absorption à 360-390 nm est plutôt compatible avec une transition du type $n \longrightarrow \pi^*$ située au niveau du groupe carbonyle ; ou bien comme FORBES et coll. (36) le mentionnent, elle est due à une interaction du type inductif entre les deux groupes substitués en méta : interaction à rapprocher de celle trouvée pour les composés substitués en ortho.

L'étude des spectres UV des trois classes d'acyl-diphénylamines nous permet de mettre en évidence une bande particulière au chromophore Ar - NH - Ar. Cette transition n'est possible que si le doublet non liant de l'azote joue le rôle de relais de conjugaison entre les deux cycles aromatiques, à l'image de la double liaison des dérivés du stilbène. La bande à 286 nm de la diphénylamine représente donc cette transition et implique l'importance de l'atome d'azote entre les deux systèmes aromatiques conjugués.

En effet, les variations bathochromes et les effets hypochromes que subit cette bande, dans le cas des acyl-diphénylamines substituées ou non, justifient la facilité des déplacements électroniques le long du chromophore diphénylamine.

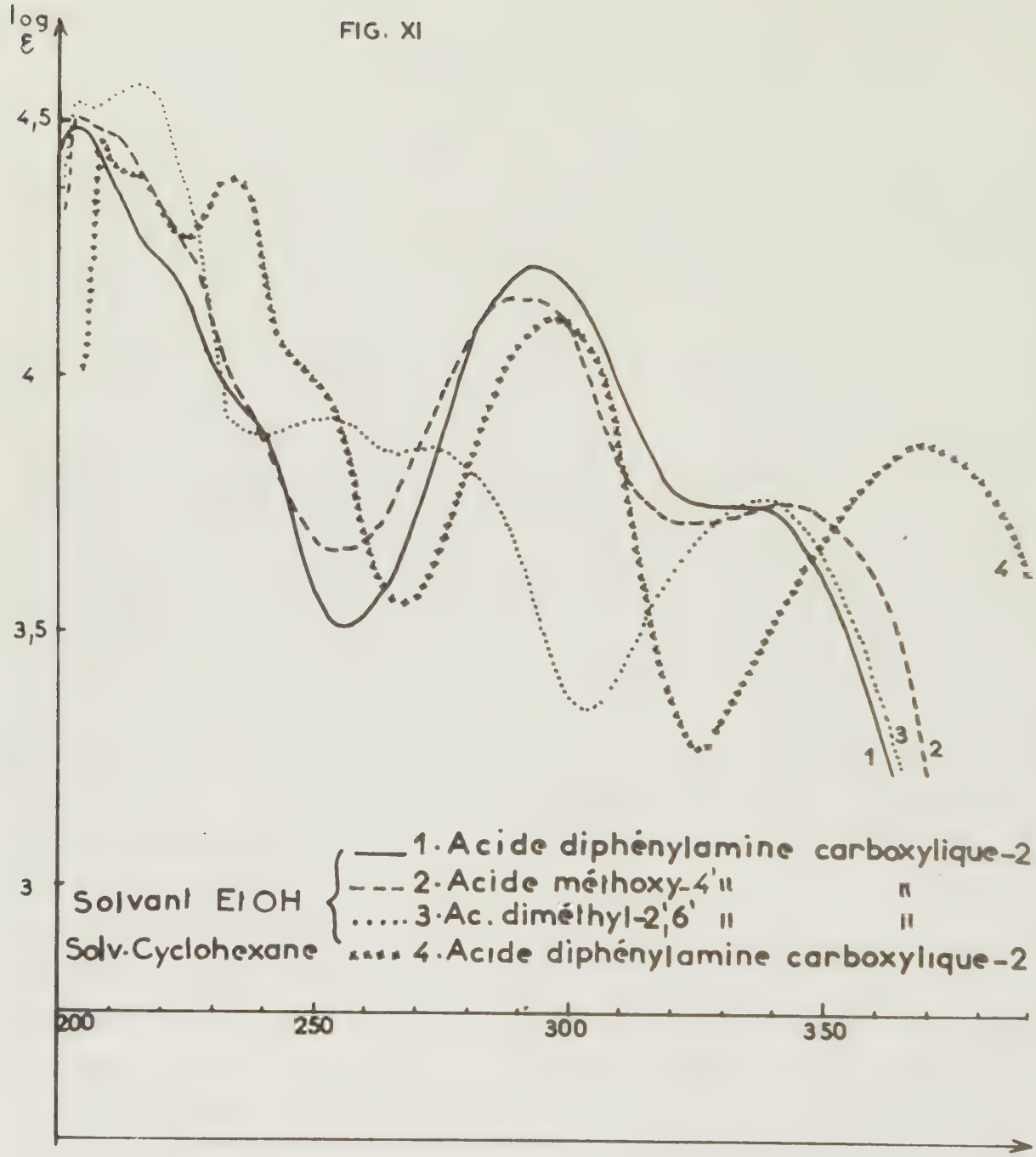


FIG. XI
log ε
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
1
2
3
4
Solvant EtOH
Solv. Cyclohexane
1. Acide diphénylamine carboxylique-2
2. Acide méthoxy-4' " "
3. Ac. diméthyl-2',6' " "
4. Acide diphénylamine carboxylique-2

IV. - SPECTRES DES ACIDES DIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES-2.

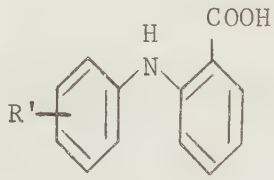
a) - Acides diphénylamines carboxyliques-2 substitués par un radical alcoyle (figure XI).

Tous ces acides présentent un système de bandes identique à celui des acyl-2 diphénylamines substituées. En particulier, nous retrouvons les bandes caractéristiques :

- du chromophore formé par la liaison hydrogène intramoléculaire (liaison $>$NH --- :O=C$<$) à 335-340 nm, $\varepsilon \simeq 5.600$ dans l'éthanol, et à 355-360 nm, $\varepsilon \simeq 7.300$ dans le cyclohexane.
- du chromophore diphénylamine à 280-290 nm, $\varepsilon \simeq 13.000$ pour les acides non encombrés et vers 270 nm, $\varepsilon \simeq 8.000$ pour les dérivés carboxyliques substitués autour de la fonction amine.
- du chromophore C_6H_5COR (R = OH) (Tableaux VII et X) qui apparaît sous forme d'inflexion à des longueurs d'onde différentes selon le solvant : éthanol 220-230 nm, cyclohexane 240-250 nm. Cette absorption ne se manifeste, sous forme de pic (256-258 nm, $\varepsilon \simeq 9.000$), que dans les dérivés encombrés en -2' et -6'.
- des transitions benzénoïdes vers les faibles longueurs d'onde (< 225 nm).

L'étude spectrale de ces dérivés confirme d'une part, la présence de chromophores spécifiques déjà mentionnés dans les paragraphes précédents, d'autre part que les groupements attracteurs, -COR et -COOH substitués en -2 (ortho de NH), n'ont pas d'influence sur la position de la bande diphénylamine et produisent seulement un effet hypsochrome (Tableau XII).

TABLEAU XII. - Spectres des acides diphénylamines carboxyliques-2.

				Bandes benzénoïdes		Transition Ar - COOH		Chromophore Diphénylamine		Chromophore liaison hydrogène	
2'	4'	6'	Solvant	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
			EtOH	202,5 220*	30.600 16.600	235*	8.750	292	16.600	335	5.540
			Cycloh.	198 203	29.500 25.300	240*	9.800	286	12.900	359	7.240
CH_3			EtOH	205 220	29.750 21.800			289	12.730	337	5.790
			Cycloh.	195 205 223	29.660 24.600 28.400	240*	10.000	280	8.880	359	7.455
	OCH_3		EtOH	202 210*	31.900 29.500	225*	17.000	290	14.150	340	5.560
CH_3		CH_3	EtOH	203 215	34.280 37.580	252	8.180	273	7.130	336	5.740
			Cycloh.	196 223	42.200 32.650	257	8.140			354	7.300
CH_3	CH_3	CH_3	MeOH	212	30.800	256	8.700	274*	7.350	336	5.100
			Hexane	222	31.700	258	9.090	268*	6.760	353	6.070

b) - Acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2 substitués (figures XII et XIII).

Afin de vérifier l'importance de la liaison hydrogène dans de tels composés, nous avons synthétisé des dérivés possédant :

- le groupement attracteur -COOH en -2 qui établit la liaison hydrogène intramoléculaire,
- et le groupement attracteur $-COCH_3$ fixé en -4' sur le cycle opposé.

L'effet compétitif de ces substituants sur les transitions fondamentales permet d'avancer les hypothèses suivantes :

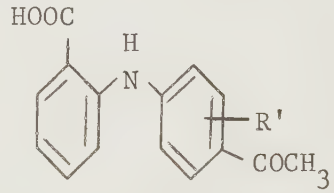
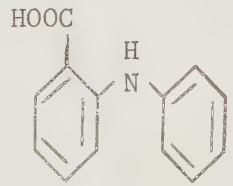
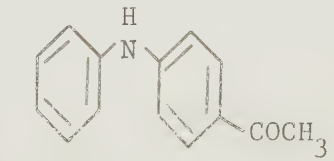
. les deux groupes attracteurs agissent séparément sur le chromophore diphénylamine, leur action antagoniste détruit alors cette transition et le spectre résultant ne présentera plus la bande caractéristique située vers 290 nm.

. ou bien, la liaison hydrogène est assez puissante pour inhiber l'effet du groupe accepteur -COOH sur le chromophore diphénylamine et seul le groupe accepteur en para agit et modifie la transition diphénylamine en déplaçant la bande correspondante vers les grandes longueurs d'onde. Dans ce cas, l'atome d'azote, par l'intermédiaire de son doublet libre, permet encore la transmission de la conjugaison d'un cycle aromatique à l'autre.

Si nous nous rapportons aux Tableaux XIII et XIV où sont rassemblées les données UV de ces composés en solution dans l'éthanol 95° (figure XII) et dans l'isooctane (figure XIII), nous constatons :

- d'une part, que la bande liaison hydrogène est présente et, comme dans le cas des acides substitués en -2' non acylés en -4', elle se situe à des longueurs d'onde différentes suivant la polarité du solvant ($\lambda_{isooctane} - \lambda_{EtOH} \simeq 24$ nm). Ce fait peut

TABLEAU XIII. - Spectres des acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2 substitués (solvant Ethanol 95°). (Figure XII).

				Bandes benzénoïdes		Transition Ar - COOH		Chromophore C_6H_4- $COCH_3$		Chromophore liaison hydrogène		Chromophore diphénylamine	
2'	3'	5'	6'	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
				202 218*	27.800 16.720	232*	15.130			330*	14.780	358	28.690
	CH_3			205	32.970	234	12.300			324*	13.700	356	30.930
CH_3		CH_3		204	37.000	232	14.440	244*	12.500	325*	13.200	358	26.700
CH_3			CH_3	210	41.000			254	17.600	330* 346	9.100 11.000	304*	5.700
	CH_3	CH_3		208	28.270					347	10.720	296	11.430
				202 220*	30.600 16.600	235*	8.750			335	5.540	296	11.430
						241	11.600		300*	6.680		345	30.900

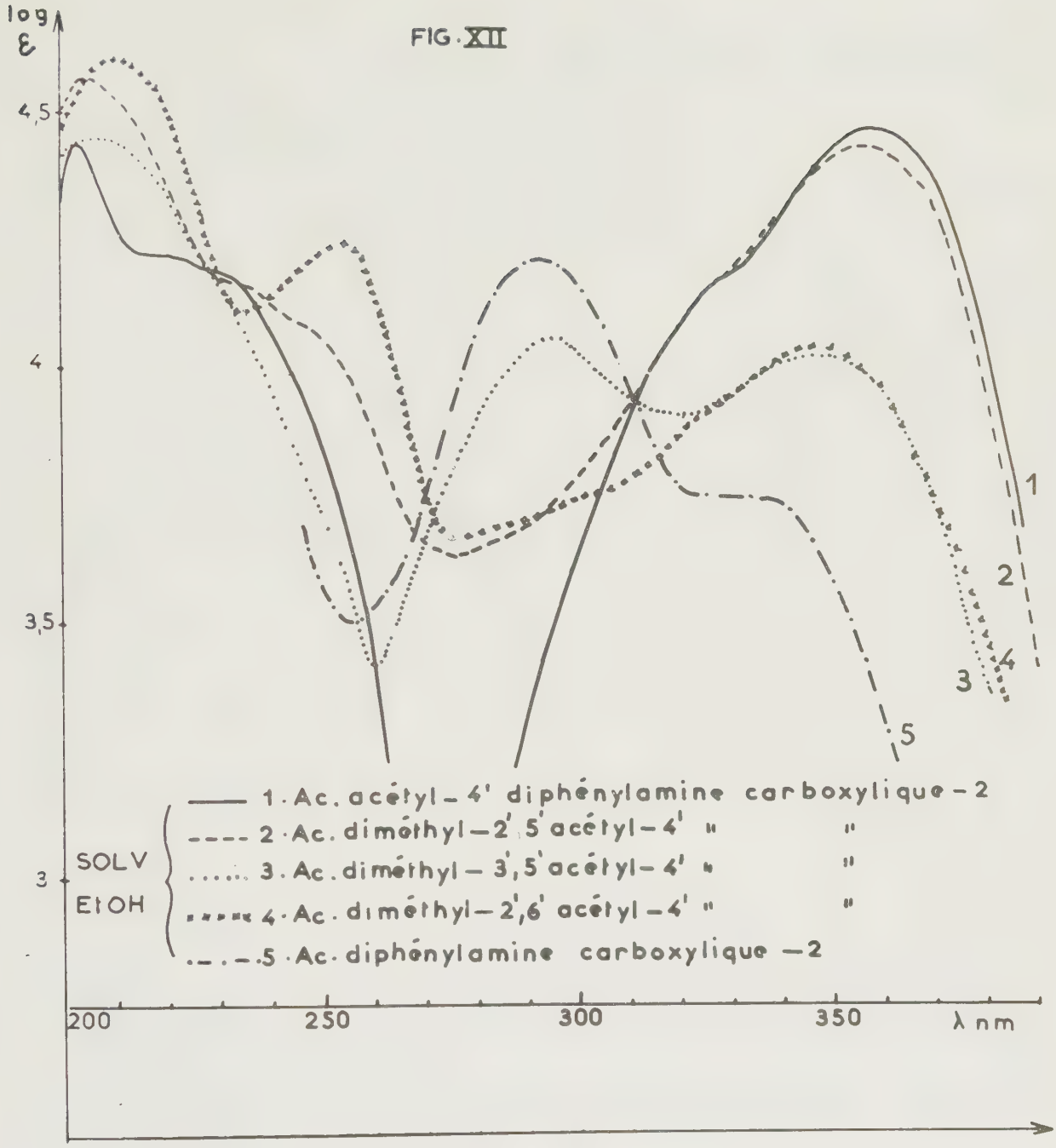


FIG. XII
log ε
4,5
4
3,5
3
1
2
3
4
5
1. Ac. acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2
2. Ac. diméthyl-2',5' acétyl-4' " "
3. Ac. diméthyl-3',5' acétyl-4' " "
4. Ac. diméthyl-2',6' acétyl-4' " "
5. Ac. diphénylamine carboxylique-2
SOLV
EtOH
200
250
300
350
λ nm

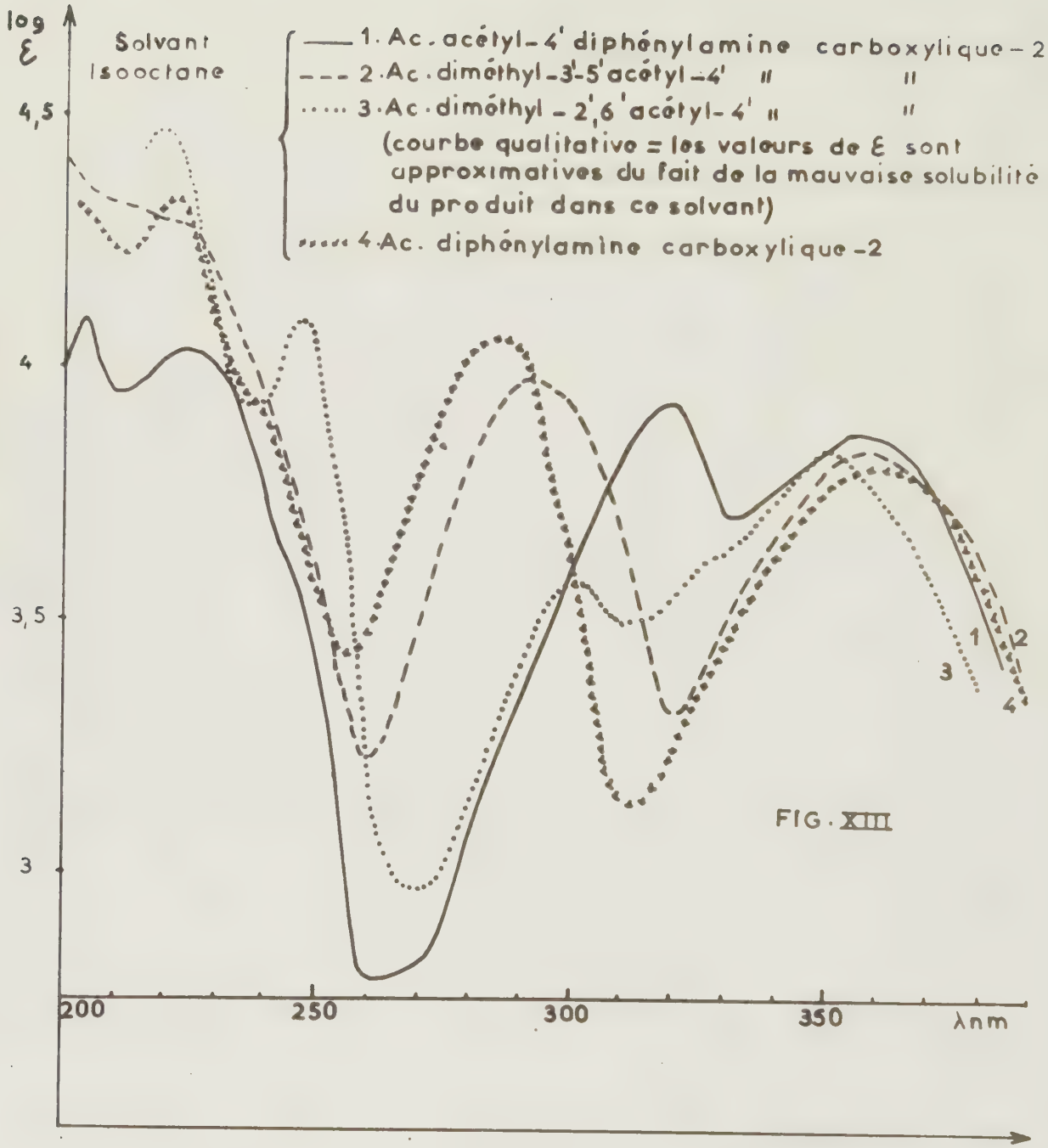

log ε
Solvant
Isooctane
1. Ac. acétyl-4' diphénylamine carboxylique-2
2. Ac. diméthyl-3'-5' acétyl-4' " "
3. Ac. diméthyl-2',6' acétyl-4' " "
(courbe qualitative = les valeurs de ε sont approximatives du fait de la mauvaise solubilité du produit dans ce solvant)
4. Ac. diphénylamine carboxylique-2
4,5
4
3,5
3
200
250
300
350
λnm
1
2
3
4

FIG. XIII

TABLEAU XIV. - Spectres des acides acyl-4' diphénylamines carboxyliques-2 substitués. (solvant Isooctane). (Figure XIII).

HOOC, H, N, R', $COCH_3$				Bandes benzénoïdes		Transition Ar - COOH		Chromophore diphénylamine		Chromophore liaison hydrogène	
2'	3'	5'	6'	λ	ε	λ	ε	λ	ε	λ	ε
				224	10.900	244*	4.140	319	8.160	356	7.450
	CH_3			226	16.750	240*	8.410	316	13.200	357	10.330
CH_3		CH_3		220*	18.480	244*	7.840	320	10.080	358	8.400
CH_3			CH_3	220*	(30.000) (1)	242* 254*	(12.400) (12.000)	300	(3.800)	348	(7.000)
	CH_3	CH_3		212* 224*	20.650 18.800	240*	8.450	291	9.530	359	6.880
HOOC, H, N				202 221	21.430 21.430	236*	9.010	284	11.400	359	6.380
H, N, $COCH_3$ (cyclohexane)				202 227	28.700 10.220			321	25.750		

(1) Les valeurs de ε entre parenthèses correspondent à des données calculées en supposant que l'intensité de la bande "liaison hydrogène" est égale à 7.000 (valeur de référence approximativement constante) : cela à cause de la très mauvaise solubilité du composé dans les solvants neutres.

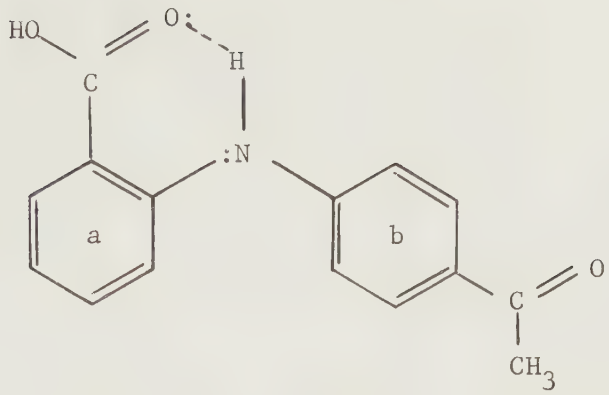
correspondre à une solvatation spécifique (9, 21) du groupement hydroxyle de la fonction acide et conduire au déplacement relatif de ces absorptions.

- d'autre part, que la bande attribuée au chromophore diphénylamine n'est pas détruite et apparaît dans les régions d'absorption attendues selon le solvant et l'encombrement stérique présent au niveau des fonctions amine ou carbonyle. Le déplacement de cette bande est du même ordre de grandeur que pour les acyl-4 diphénylamines par rapport à la position fondamentale 286 nm. Il est même plus important en solution éthanolique : + 13 nm.

Les deux groupements attracteurs n'agissent donc pas de façon équivalente sur le chromophore diphénylamine , la liaison hydrogène intramoléculaire modifie les propriétés attractives du groupe -COOH sans perturber les déplacements électroniques créés par le groupe p-$COCH_3$.
En effet, dans ces composés liés intramoléculairement, le cycle "a" prend une position fixe par rapport au plan formé par les liaisons $C\diagup N\diagdown C$ et, même si l'hybridation de l'azote était purement sp^3, l'angle formé par les orbitales π benzéniques et l'orbitale libre p de l'azote n'est pas assez grand pour détruire un effet conjugatif. Cet angle est, d'après les modèles, évalué à 35° au maximum.

Si le cycle "b", à cause de la substitution en -2, ne pouvait plus se situer dans une position privilégiée, il n'apporterait plus sa contribution à la transition correspondante (Tableaux XIII et XIV : chromophore diphénylamine) et le spectre résultant serait voisin de celui d'un acide diphénylamine carboxylique-2. Or, il n'en est rien. Les orbitales π du cycle "b" et l'orbitale p libre de l'azote forment un angle bien inférieur à 35°.

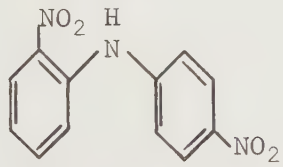
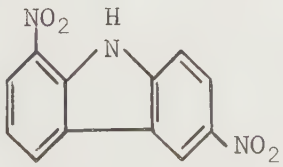
Les deux cycles aromatiques "a" et "b" occupent donc, par rapport au doublet de l'azote (p), des positions qui rendent effectif le recouvrement orbital $\pi_a - p_N - \pi_b$.



Dans le cas de l'acide acyl-4 diphénylamine carboxylique-2, la bande située à 358 nm dans l'éthanol et à 319 nm dans l'isooctane correspond au même chromophore constitué par l'ensemble des cycle aromatiques et de l'atome d'azote. Elle permet donc de mettre en évidence l'effet conjugatif du doublet libre de l'azote et le rôle de pont qu'il joue dans les transmissions des effets électroniques.

Le même comportement se retrouve dans les spectres de la dinitro-2,4' diphénylamine et du dinitro-1,6 carbazole ; la bande de conjugaison subit un effet hypsochrome dans les solvants hydroxylés et se situe dans le domaine correspondant aux absorptions des solvants saturés (40) (Tableau XV).

TABLEAU XV. -

Composé	Chromophore de conjugaison (diphénylamine)		Liaison hydrogène		Réf.
	λ	ε	λ	ε	
	351	17.000	405	14.100	(40)
	316	13.500	379	10.000	(40)

En effet, l'encombrement stérique apporté par les groupes méthyles du cycle "b" agit de façon prépondérante sur cette transition et très peu sur la transition "liaison hydrogène". En particulier, les deux dérivés substitués en -2',6' et en -3',5' ont leur bande de conjugaison très fortement abaissée, aussi bien en longueur d'onde (respectivement 304 et 296 nm) qu'en intensité. (La bande du chromophore "liaison hydrogène", pour le dérivé substitué en -2',6', se dédouble dans l'éthanol et il est probable qu'un des deux pics représente encore une partie du chromophore diphénylamine ; toutefois, cela n'est pas confirmé par le spectre de ce dérivé dans l'isooctane). Ces bandes se trouvent alors dans le domaine d'absorption du chromophore diphénylamine non substitué. En outre, la gêne stérique créée par les méthyles en -2' et -6' fait apparaître une bande de forte intensité à 254 nm caractéristique du chromophore isolé Ar - $COCH_3$.

Nous retrouvons, pour la diacétyl-2,4' diphénylamine (figures XIV-a et XIV-b), le même système de bandes attribuables aux mêmes chromophores que précédemment. Toutefois, la séparation de chacune des transitions n'est pas aussi nette que pour les acides acétyl -4' diphénylamines carboxyliques-2. Seuls les solvants saturés (hexane, cyclohexane ...) et à la rigueur des solvants tels que l'éther, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde permettent cette distinction. Les solvants hydroxylés rendent la séparation plus difficile. En effet, la bande du chromophore diphénylamine se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'on passe des solvants saturés aux solvants hydroxylés et à l'eau. De plus, pour la diacétyl-2,4' diphénylamine, les effets solvatants déplacent cette transition jusque dans la région d'absorption de la liaison hydrogène. Un tel chevauchement spectral correspond alors à l'effet hyperchrome subi par la bande "liaison hydrogène" et à l'effet inverse observé pour la "transition diphénylamine" (Tableaux XVI et XVII). Il est d'autant plus difficile à déterminer exactement que la bande à 326 nm conserve une intensité notable dans les solvants hydroxylés et que nous n'avons pu synthétiser les diacyl-2,4' diphénylamines substituées et encombrées à l'image

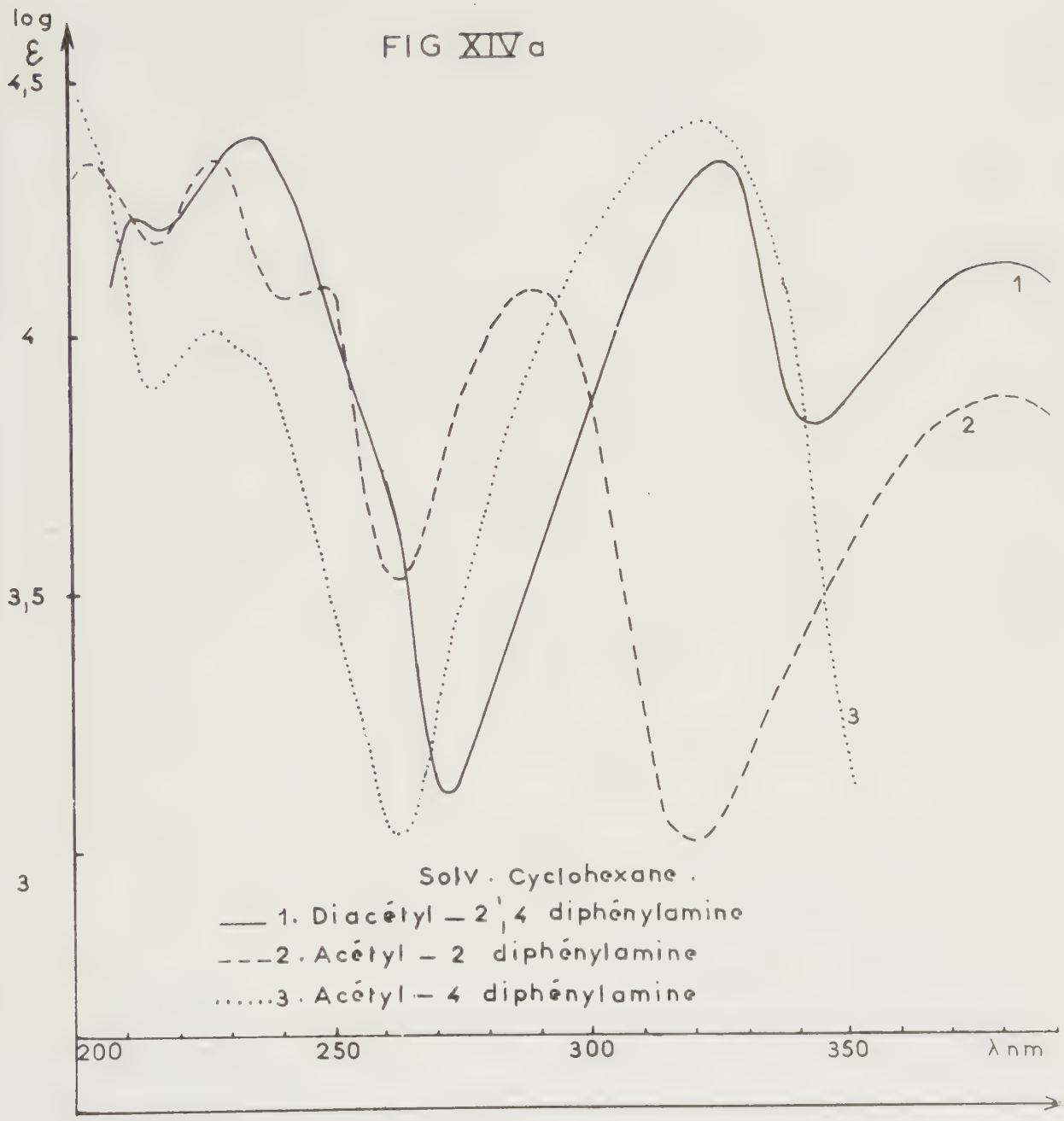
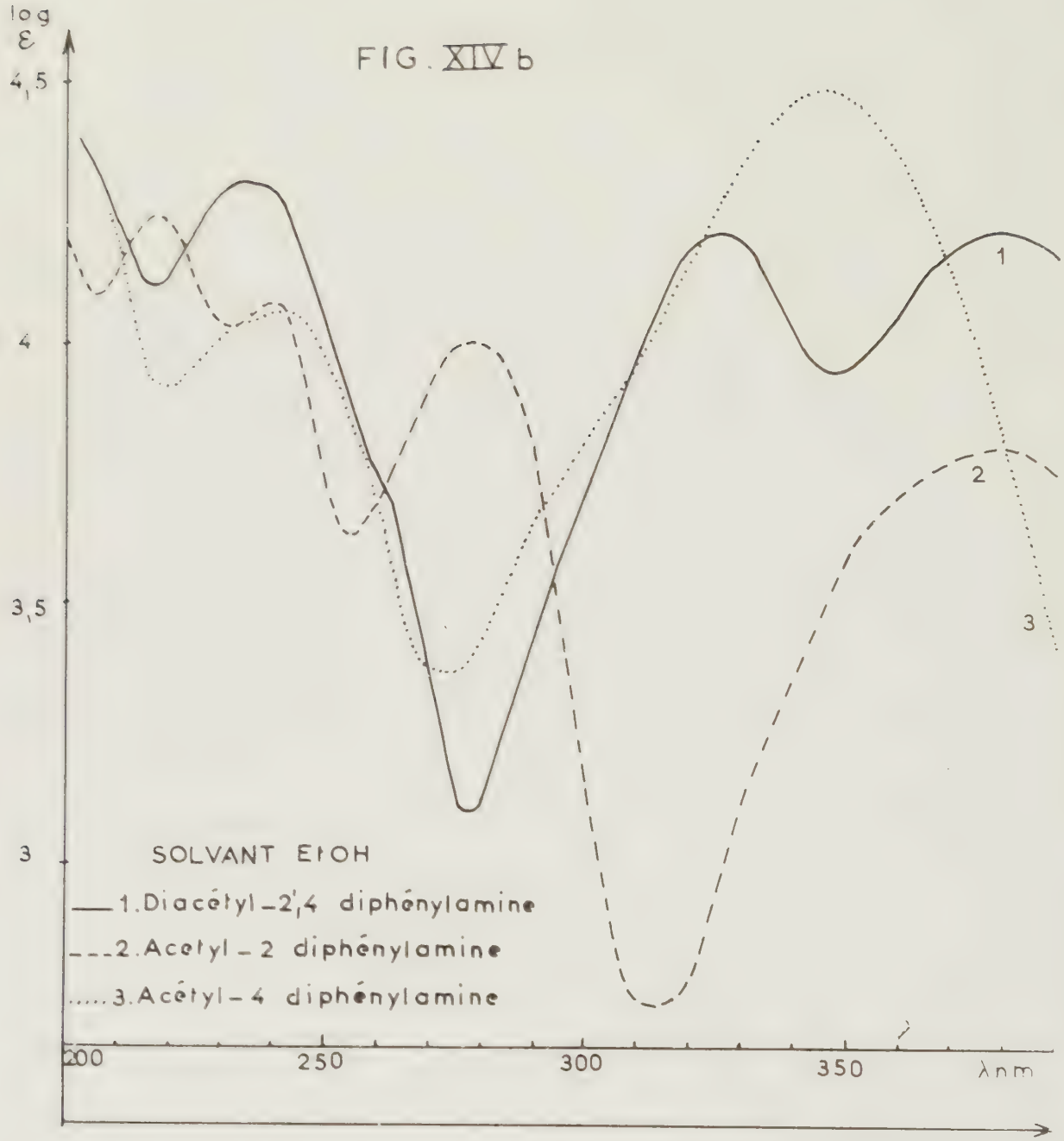


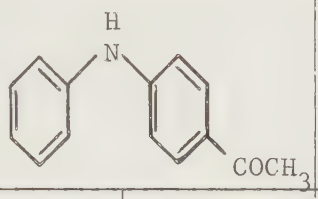
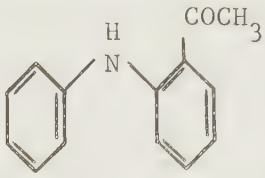
FIG XIV a
log ε
4,5
4
3,5
3
1
2
3
Solv. Cyclohexane.
1. Diacétyl – 2',4 diphénylamine
2. Acétyl – 2 diphénylamine
3. Acétyl – 4 diphénylamine
200
250
300
350
λ nm


log ε
FIG. XIV b
4,5
4
3,5
3
1
2
3
SOLVANT EtOH
1. Diacétyl-2',4 diphénylamine
2. Acetyl-2 diphénylamine
3. Acétyl-4 diphénylamine
200
250
300
350
λnm

des acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2.

Le Tableau XVI rassemble les données spectrales de l'acétyl-2 diphénylamine dans plusieurs solvants. Il nous permet de mettre en évidence l'influence très faible des solvants sur le chromophore "liaison hydrogène" et sur le chromophore diphénylamine non substitué.

TABLEAU XVI. - Spectres des acétyl-2 et acétyl-4 diphénylamines dans différents solvants.

Solvant						
	λ	ε	λ	ε	λ	ε
Hexane	318	24.880	288	12.520	380	7.480
Cyclohexane	321	25.750	288	12.450	380	7.600
Ether (Et_2O)	328	27.860	287	12.560	380	7.520
D.M.F.	338	28.400	289	12.010	380	7.060
D.M.S.O.	342	28.380	290	13.160	380	8.200
n-BuOH	345	28.320	286	11.810	383	7.380
n-PrOH	345	28.270	286	11.550	383	7.350
EtOH 95°	345	30.900	288	10.175	389	6.450
MeOH	340	28.030	283	11.840	381	7.280
H_2O	342		283		382	

Dans le cas de la diacétyl-2,4' diphénylamine, la position fixe de la bande liaison hydrogène (380 nm dans les différents solvants) constitue une gêne supplémentaire pour définir exactement

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont été effectués, en majeure partie, dans l'éthanol 95° (EtOH) purifié au préalable par plusieurs distillations, ou dans des solvants tels que : méthanol (MeOH), diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), butanol etc..., (tous ces solvants sont redistillés avant utilisation), ou encore dans des solvants non polaires tels que : cyclohexane, hexane, heptane et isooctane. Ces solvants sont de qualité "pour spectrographie" et sont passés sur silicagel afin d'éliminer toute trace de benzène.

Les concentrations moyennes sont de l'ordre de 6 à 8 mg/litre.

La précision de lecture est de 1 à 2 nm pour les longueurs d'onde des bandes très larges et des inflexions. Les valeurs de ε sont calculées à partir des densités optiques effectives, c'est-à-dire compte tenu de l'absorption propre du solvant sur l'étendue spectrale enregistrée.

mais toutefois à un degré moindre que l'orbitale π d'une double liaison (stilbène). Ce rôle de "pont" est facilité par la souplesse de l'hybridation de l'azote qui permet aux angles de valence de s'adapter, dans une certaine mesure, à la géométrie de la molécule.

Nous donnons, ci-dessous, (Tableau XVIII), les variations de position de la bande de conjugaison en fonction du groupement attracteur et des différents radicaux alcoylés substituant le noyau (non mentionnés dans le Tableau).

TABLEAU XVIII. -

Composé	Bande de conjugaison	Solvant
Diphénylamine	286 (20.000)	EtOH - Solv. Sat.
Acyl-4 diphénylamines	328* - 350 (8.000) (30.000)	EtOH
	286 - 321 (10.000) (25.000)	Solv. saturé
Acyl-3 diphénylamines	290 (18.000)	EtOH
Acyl-2 diphénylamines et Acides diphénylamines carboxyliques-2	280 - 290 (7.000) (13.000)	EtOH - Solv. sat.
Acides acétyl-4' diphénylamines carboxyliques-2	296 - 360 (11.000) (29.000)	EtOH
	291 - 320 (9.500) (13.000)	Solv. saturé

PARTIE EXPERIMENTALE.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont été effectués, en majeure partie, dans l'éthanol 95° (EtOH) purifié au préalable par plusieurs distillations, ou dans des solvants tels que : méthanol (MeOH), diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), butanol etc..., (tous ces solvants sont redistillés avant utilisation), ou encore dans des solvants non polaires tels que : cyclohexane, hexane, heptane et isooctane. Ces solvants sont de qualité "pour spectrographie" et sont passés sur silicagel afin d'éliminer toute trace de benzène.

Les concentrations moyennes sont de l'ordre de 6 à 8 mg/litre.

La précision de lecture est de 1 à 2 nm pour les longueurs d'onde des bandes très larges et des inflexions. Les valeurs de ε sont calculées à partir des densités optiques effectives, c'est-à-dire compte tenu de l'absorption propre du solvant sur l'étendue spectrale enregistrée.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) P.M. BUGAI, V.N. KONEL'SKAYA, A.S. GOL'BERKOVA et L.M. BAZHENOVA
Russian J. phys. Chem. 1962, 36 (2), 1203

(2) E.E. MILLIARESI et V.A. IZMAIL'SKII
J. gen. Chem. USSR, 1965, 35 (5), 781

(3) A. BALASUBRAMANIAN, J. B. CAPINDALE et W.F. FORBES
Canad. J. chem. 1964, 42, 2674

(4) A. BURAWOY et J.P. CRITCHLEY
Tetrahedron, 1959, A (5), 340

(5) L. SKULSKI et T. URBANSKI
Bull. Acad. Polonaise Sci. Ser. Sciences chim. géol. géogr. 1958, 6, 293

(6) P.P. SHORYGIN et Z.S. MEGOROWA
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1958, (D) 121, 869

(7) V.A. IZMAIL'SKII et P.F. POLEVSHCHIKOV
Proc. Acad. Sci. USSR, (Doklady Chemistry), 1964, 159 (1-6), 1321

(8) M.J.S. DEWAR et D.S. URCH
J. chem. Soc. 1958, 3079

(9) E.W. CRANDALL et J. OLGUIN
J. org. Chem. 1966, 31, 972

(10) V.A. IZMAIL'SKII et K.A. NURIDZHANAN
Proc. Acad. Sci. USSR, 1960, 133 (1-6), 837

(11) V.A. IZMAIL'SKII et A.M. SIMONOV
Z. obshch. Khim. 1946, 26, 1659, 1667

(12) K. BOCEK, A. MAGINI et R. ZAHRADNIK
J. chem. Soc. 1963, 255

(13) M.G.W. BELL, M. DAY et A.T. PETERS
J. chem. Soc. (C), 1967, 132

(14) A.E. LUTSKII, L.M. LITVINENKO, L.V. SHUBINA, L.Ya MALKES, R.S. CHESKO, A.S. GOL'BERKOVA et Z.M. KANEV'SKAYA
J. gen. Chem. 1965, 35 (12), 2073

(15) E.E. MILLIARESI, V.A. IZMAIL'SKII et V.V. EFREMOV
J. gen. Chem. USSR, 1967, 37, 999

(16) E.E. MILLIARESI
J. gen. Chem. USSR, 1966, 36 (6), 1048

(17) F. MONTANARI
Boll. Sci. Fac. chim. Industr. Bologna, 1959, 17 (2), 33

(18) L. DOUB et J.M. VANDENBELT
J. amer. chem. Soc. 1947, 69, 2714

(19) A.I. SCOTT
"Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products", PERGAMON PRESS, 1964, p. 100

(20) W.D. KUMLER
J. amer. chem. Soc. 1946, 68, 1184

(21) W.L. DILLING
J. org. Chem. 1966, 31, 1045

(22) H.E. UNGNADE
J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 432

(23) R.W.H. BERRY, P. BROCKLEHURST et A. BURAWOY
Tetrahedron, 1960, 10, 109

(24) L. SKULSKI
Bull. Acad. Polonaise Sci. (Chim.), 1962, 10 (4), 201

(25) G. RIEZEBOS et E. HAVINGA
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1961, 80 (5), 446

(26) B.M. WEPSTER
- "Symposium on Steric Effects in Conjugated Systems", The University Hull, July 15-17, 1958

- "Steric Effects in Conjugated Systems" G.W. Gray Butterworth, London, 1958

(27) E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER
J. chem. Soc. 1955, 3754

(28) E.A. BRAUDE, F. SONDHEIMER et W.F. FORBES
Nature, 1954, 173, 117

(29) B.M. WEPSTER
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 335

(30) - D.D. CLARKE et F.F. NORD
J. amer. chem. Soc. 1955, 77, 6618

- R.A. MORTON et Al. STUBBS
J. chem. Soc. 1940, 1347

- W.J. MORTON et J.T. SPENCE
J. amer. chem. Soc. 1958, 80, 2453

(31) W.F. FORBES et W.A. MUELLER
Canad. J. chem. 1955, 33 (6), 1145

(32) J. BURGERS, M.A. HOEFNAGEL, P.E. VERKADE, H. VISSER et B.M. WEPSTER
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1958, 77, 491

(33) J.M. VANDENBELT et C. HENRICH
Appl. Spectroscopy, 1953, 7, 176

(34) A.E. LUTSKII et V.N. KONEL'SKAYA
J. gen. Chem. USSR, 1960, 30 (11), 3755

(35) M.J. KAMLET, H.G. ADOLPH et J.C. HOFFSOMMER
J. amer. chem. Soc. 1964, 86, 4018

(36) W.F. FORBES, W.A. MUELLER, A.S. RALPH et J.F. TEMPLETON
Canad. J. chem. 1957, 35 (9), 1049

(37) P. GRAMMATICAKIS
Bull. Soc. chim. 1950, 5 (17), 158

(38) Th. KAPPE, R.W. SCHMID et E. ZIEGLER
Monastsh. Chem. 1962, 93, 184

(39) A.E. LUTSKII
J. Gen. chem. USSR, 1963, 33, 1562, 1574, 1583

(40) W.A. SCHROEDER, P.E. WILCOX, K.N. TRUEBLOOD et A.O. DEKKER
Anal. Chem. 1951, 23, 1740

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DIPHENYLAMINE ET DE SES DERIVES ALCOYLES, ACYLES ET CARBOXYLES PAR SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE ET PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

A. - ETUDE INFRAROUGE

L'étude infrarouge des dérivés de la diphénylamine s'insère dans le cadre des recherches que nous avons entreprises sur la transmission de la conjugaison par l'atome d'azote dans ces composés (cf chapitres II et III). La transmission des effets électroniques modifie les valeurs angulaires et valencielles de ces molécules et perturbe les modes de vibrations caractéristiques des liaisons. Il est donc intéressant d'examiner le sens des variations de fréquence des vibrations νN-H, νC=O et νC_{ar}- N en fonction de la nature et de la position des substituants (alcoyle, acyle et carboxyle), sur les noyaux aromatiques de la diphénylamine.

En effet, bien que ces variations puissent, dans certains cas, être attribuées à des facteurs ne concernant pas directement

notre problème tels que l'énolisation, les couplages, l'état physique du composé, l'effet de solvant, etc.., elles dépendent aussi d'autres facteurs qui, par leur importance, fournissent des renseignements complémentaires à l'étude envisagée : ce sont les effets stériques et électriques des substituants voisins, les liaisons hydrogènes et les possibilités de conjugaison des différentes parties de la molécule.

Sous l'influence de ces facteurs, l'orbitale moléculaire assurant la transmission de la conjugaison dans l'ensemble de la molécule est perturbée, les constantes de force des liaisons sont alors modifiées, ce qui entraîne les déplacements des bandes infrarouges des liaisons les plus affectées (-N-H, -C=O et $-C_{ar}-N$). On distinguera toutefois, parmi ces facteurs, ceux qui favorisent effectivement la conjugaison : structure plane (liaison hydrogène intramoléculaire), groupements attracteurs ou donneurs (1, 2, 3), de ceux qui n'apportent qu'une contribution inductive ou électrique.

Dans la première partie de ce travail, nous attribuerons un type de vibration à chacune des bandes d'absorption du spectre IR de la diphénylamine. Ensuite, l'étude spectrale des alcoyl-diphénylamines permettra d'aborder le problème de l'encombrement stérique au niveau des liaisons -N-H et $-C_{ar}-N$. En dernier lieu, les spectres des acyl-diphénylamines substituées fourniront des éléments susceptibles d'apporter leur contribution à la conjugaison et au recouvrement des orbitales de l'azote et des cycles dans ces composés.

I. - ATTRIBUTION DES BANDES DE VIBRATIONS INFRAROUGES DE LA DIPHENYLAMINE.

Nous avons effectué l'étude infrarouge de la molécule de diphénylamine, dans le domaine des fréquences comprises entre 4000 cm^{-1} et 525 cm^{-1} (2,5 - 19 μ) (figure I). Cette région spectrale présente les vibrations caractéristiques de valence (allongement) et de déformation des liaisons -N-H et -C-H, les fréquences spécifiques du noyau benzénique et les vibrations de valence des liaisons -C-N.

Le spectre de la diphénylamine possède plusieurs bandes que nous pouvons sans ambiguité attribuer à une liaison déterminée, (Tableau Ia).

a) - Vibration d'allongement de la liaison N-H :

La vibration de valence du groupement N-H, correspondant à l'allongement de cette liaison, est caractérisée par une bande d'intensité moyenne, fine et symétrique à 3436 cm^{-1} ± 3, ε max = 59 (dans CCl_4). La littérature mentionne cette bande de vibration de valence (N-H) à 3434 cm^{-1} pour la diphénylamine (4, 5, 6, 7).

Le spectre ne permet pas de déceler une bande attribuable à une liaison intermoléculaire du type >NH--- :N< . En effet, dans la région 3430-3300 cm^{-1}, aucune raie nouvelle ne se manifeste, même en solution concentrée (0,12 mole/litre) et sous 0,3 mm d'épaisseur*.

(*) N. FUSON et M.L. JOSIEN et coll. (8) ne décèlent une bande d'association que pour des concentrations supérieures à 0,2 mole/litre.

Donc, en solution dans le tétrachlorure de carbone et dans le domaine des concentrations utilisées, la molécule de diphénylamine ne présente pas d'association ; il en est de même pour les diphénylamines substituées qui seront étudiées ultérieurement.

b) - Vibrations de valence dues aux cycles aromatiques :

- Les bandes de vibrations de valence des =C-H aromatiques sont présentes dans la région 3096-3025 cm^{-1}.
On distingue quatre pics aux fréquences respectives : 3096, 3067, 3050 et 3025 cm^{-1}. Le pic à 3067 cm^{-1} apparaît sous forme d'épaulement sur la bande à 3050 cm^{-1}. La plus forte intensité de ce massif est de l'ordre de $\varepsilon = 60$ et correspond à la raie 3050 cm^{-1}.

Cette série de fréquences se retrouve dans le spectre de l'aniline (en solution dans le CCl_4) ; la bande principale est située à 3040 cm^{-1} et son intensité est voisine ($\varepsilon = 42$) de celle de la diphénylamine. Il en est de même pour les benzènes monosubstitués et pour l'oxyde de phényle (9).

- Dans la région 2000-1840 cm^{-1}, nous pouvons signaler plusieurs bandes de très faible intensité qui correspondent à des bandes de combinaison ou à des harmoniques (10, 11, 12).

- La région 1600-1400 cm^{-1} caractéristique des vibrations du squelette aromatique comporte cinq bandes d'intensité inégale situées à 1594, 1570, 1495, 1457 et 1418 cm^{-1}. Nous retrouvons ces vibrations dans les composés aromatiques tels que la phénothiazine (13), l'oxyde de phényle (9), les acridines (14) ainsi que dans les benzènes substitués (9, 15).

Trois de ces bandes sont attribuées sans difficulté aux fréquences de valence -C = C- du cycle ; on les trouve à 1594 cm^{-1}, 1495 cm^{-1} et 1457 cm^{-1}. Nous devons remarquer que la bande à 1585 cm^{-1},

rencontrée habituellement dans les cycles benzéniques monosubstitués, est considérablement affaiblie et ne se manifeste que sous forme d'épaulement à la base du pic situé à 1594 cm^{-1}. L'emplacement de ce décrochement est à 1570 cm^{-1}. Par contre, il nous est impossible de relier la bande à 1418 cm^{-1} à un mode de vibration décrit ci-dessus, et nous ne pouvons nous prononcer sur l'attribution de cette raie.

c) - Vibration de déformation de la liaison N-H :

A 1511 cm^{-1}, formant un doublet avec la bande de valence du cycle (1495 cm^{-1}), apparaît la vibration de déformation de la liaison N-H d'intensité forte et comparable aux intensités des vibrations du cycle (2, 16).

d) - Vibrations d'allongement des liaisons C_{ar}- N :

Les vibrations d'allongement de la liaison C_{ar}- N des amines aromatiques secondaires sont signalées par plusieurs auteurs (1, 2, 6, 7, 13, 16, 17, 18, 19) dans deux régions d'absorption, l'une comprise entre les fréquences 1340-1300 cm^{-1}, l'autre dans le domaine 1300-1240 cm^{-1}.

Le spectre de la diphénylamine (2, 19, 20) présente une bande dans chacune de ces régions :

- l'une de forte intensité à 1305 cm^{-1} (épaulée vers les fréquences plus élevées par deux décrochements à 1336 et à 1310 cm^{-1})
- l'autre, d'intensité moyenne à 1243 cm^{-1}.

Ces deux raies apparaissent aussi dans les spectres des dérivés de la diphénylamine. Nous retrouvons certaines de ces fréquences pour les hétérocycles tels que les dérivés de la phénothiazine (13), de l'acridan, de l'iminodibenzyle et des dipyridylamines (7) (Tableau Ib), et les dérivés de l'aniline (18) et des N-alcoyl-xylidines (16).

Nous devons toutefois constater qu'il existe une certaine ambi-

guité dans la façon d'attribuer à la vibration C_{ar}- N l'une ou l'autre des deux fréquences ou les deux à la fois.

En effet, comme le mentionnent F. RITSCHL et G. KUNKEL (18), les N-N-diméthylanilines substituées possèdent trois modes de vibrations de la liaison C - N :

C_{ar} - N	1330 - 1300 cm^{-1}	
C_R - N	1080 - 1050 cm^{-1}	asymétrique
	1000 - 945 cm^{-1}	symétrique.

Ainsi, les groupes méthyles contribuent, comme les deux hydrogènes dans l'aniline, à l'établissement de deux bandes correspondant aux vibrations symétrique et asymétrique.

Il nous paraît donc normal de considérer, dans le spectre de la diphénylamine, les bandes à 1305 cm^{-1} et à 1243 cm^{-1} comme des vibrations d'allongement, respectivement asymétrique et symétrique, de la liaison C_{ar}- N (1). M.A. SALINOV et V.M. TATEVSKII (19) les mentionnent pour la dinaphtylamine, la N-β naphtylaniline et la diphénylamine, mais ils ne précisent pas les fréquences attribuées à chacune de ces bandes.

Par contre, nous pensons comme A.R. KATRITZKY et R.A. JONES (1) que les résultats de D. HADZI et M. SKRBLJAK (2) ne peuvent être acceptés que partiellement. En effet, pour ces auteurs, seule la bande à 1241 cm^{-1} représente la vibration d'allongement car, par deutération de la fonction amine, elle se déplace vers 1370 cm^{-1} (cette grande variation de fréquence serait due à un fort couplage de νC - N et δN - D). Toutefois, si D. HADZI et coll. rejettent la bande à 1305 cm^{-1} en tant que vibration C_{ar}- N et lui confèrent un caractère aromatique, L. SOBCZYK et coll. (7), A. BALASUBRAMANIAN et coll. (6) ainsi que C. TOMA et A.T. BALABAN (16) reconnaissent dans cette bande

(1310 - 1305 cm^{-1}) la vibration C_{ar}- N des diphénylamines substituées et des N-alcoyl-xylidines.

Nous pourrons constater, au cours de cette étude, que les déplacements subis par les deux bandes 1305 et 1243 cm^{-1} lorsque la molécule de diphénylamine porte divers substituants, permettent de confirmer cette attribution.

Par contre, la bande d'absorption à 873 cm^{-1} ne paraît pas imputable à une vibration de déformation des C - H de cycles aromatiques monosubstitués. En effet, M.A. SALINOV et V.M. TATEVSKII (19) trouvent cette raie dans la diphénylamine, la naphtylamine (amines secondaires) mais pas dans la tétraphénylhydrazine (amine tertiaire), ils l'attribuent à une vibration de déformation de la liaison N - H.

Effectivement, quel que soit le nombre de substituants sur les noyaux phényles dans les diphénylamines que nous avons étudiées, nous retrouvons vers 870 cm^{-1} ce type de vibration d'intensité moyenne. Cependant, pour les acyl-2 diphénylamines où la liaison N - H est stabilisée par liaison hydrogène intramoléculaire, la vibration de déformation à 870 cm^{-1} n'apparaît que très affaiblie ou peut même disparaître.

Nous avons rassemblé, dans le Tableau Ia et la figure I, les différentes bandes d'absorption IR attribuables à des liaisons déterminées de la molécule de diphénylamine, et dans le Tableau Ib, les données spectrales d'hétérocycles voisins de la diphénylamine.

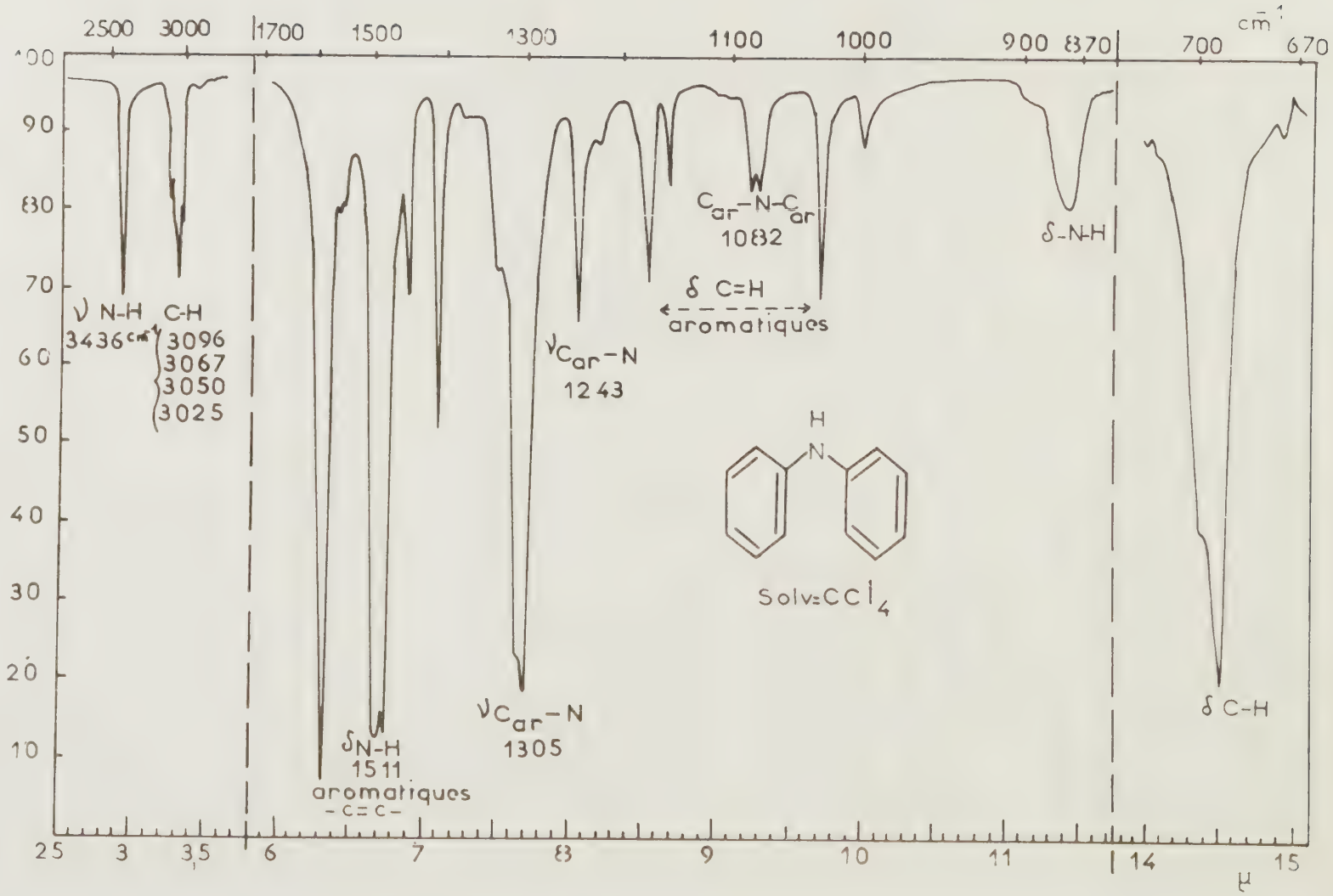


FIG I. SPECTRE IR Diphénylamine (SOLV. CCl_4)

TABLEAU Ia. - Fréquences en cm^{-1} caractéristiques du spectre de la diphénylamine.

Fréquence	Attribution
3436	Vibration d'allongement de la liaison N - H libre.
3096 3067* 3050 3025	Vibrations d'allongement des = C - H aromatiques.
2000 à 1840	Bandes de combinaison et harmoniques (intensités très faibles).
1594 1570* 1495 1457	Vibrations du squelette aromatique - C = C -
1418	Non identifiée.
1511	Vibration de déformation de la liaison N - H
1305 (1310) 1243	Vibrations d'allongement symétrique et asymétrique de la liaison C_{ar} - N.
1175 1154 1074 ou 1082 1028	Vibrations de déformation, dans le plan, des liaisons - C - H aromatiques.
1082 ou 1074	Vibration du groupement C_{ar} - N - C_{ar}.
873	Vibration de déformation de la liaison N- H
689	Vibration de déformation, hors du plan, des liaisons - C - H aromatiques.

(*) épaulement.

TABLEAU Ib. - Spectres IR d'hétérocycles voisins de la diphénylamine. (fréquences en cm^{-1})

Hétérocycles	νN - H	νC - N		Réf.
Acridan	3427	1300	1250	
Iminodibenzyle	3427	1337	1250	
Phénothiazine	3401	1290	1270	13
Dipyridylamine-2,2'	3425	1340 1318		7
Dipyridylamine-3,3'	3420	1323 1308		7*
Dipyridylamine-4,4'	3326**	1345***		7**

(*) dans le sulfure de carbone.

(**) dans le dioxanne.

(***) dans le nujol.

II. - SPECTRES INFRAROUGES DES ALCOYL-DIPHENYLAMINES.

Dans les spectres des dérivés C-alcoylés de la diphénylamine, des modifications sont susceptibles de se manifester. Elles se traduisent par les déplacements desbandes correspondant :

- aux vibrations d'allongement
  - de la liaison N - H
  - des liaisons C_{ar} - N
  - du squelette C_{ar} - N - C_{ar}
- à la vibration de déformation de la liaison N - H (1511 cm^{-1}).

En conséquence, cinq régions spectrales seront plus particulièrement étudiées :

- la région	3440 - 3420 cm^{-1}	$\nu N - H$
- la région	1510 - 1500	$\delta N - H$
- les régions	1350 - 1300 1250 - 1240	$\nu C - N$
- la région	1100 - 900	$\nu C_{ar} - N - C_{ar}$

Le Tableau II résume les positions de ces différentes bandes pour quelques diphénylamines C-substituées par des groupements alcoyles ou méthoxyles.

TABLEAU II. -

R — C₆H₄ — NH — C₆H₅			$\nu N - H$	$\delta N - H$	$\nu C_{ar} - N$		$\nu C_{ar} - N - C_{ar}$
2	4	6					
			3436	1511	1305	1243	1082
	CH_3		3436	1497	1305	1240	1078
	OCH_3		3436	1497	1293	1243	1078
CH_3			3436	1498	1306	1252	1080
OCH_3			3433	1499	1295	1234	1079
CH_3	CH_3		3426	1496	1306	1250	1078
CH_3		CH_3	3417	1496	1304	1244	1079
CH_3	CH_3	CH_3	3420	1498	1299	1253	1079
$\Delta\nu$ max. cm^{-1}			19	15	13	19	4

Nous constatons que la vibration d'allongement de la liaison N - H ne subit aucun changement dans le cas des composés monosubstitués en position para et en position ortho. Nous notons seulement un abaissement de fréquence de 3 cm^{-1} pour la méthoxy-2 diphénylamine. Par contre, avec les diphénylamines di- et tri-substituées, la fréquence de cette même vibration subit une diminution sensible de 19 cm^{-1} au maximum.

En effet, les groupements méthyles en positions -2 et -6 créent au niveau de la liaison C - NH - un encombrement stérique important. Toutefois, la fréquence de la vibration N - H, pour la diméthyl-2,4 diphénylamine dont l'encombrement stérique n'est pas plus élevé que celui de la méthyl-2, subit un abaissement de 10 cm^{-1}. En conséquence, cette diminution ne peut, à priori, être supportée uniquement par l'encombrement stérique.

L.K. DYALL et J.E. KEMP (4) relient la fréquence de vibration de la liaison N - H aux effets inductif et mésomère qu'apportent les substituants en ortho. ν N - H est le résultat des effets mentionnés ci-dessus mais aussi :

- des pressions stériques qui peuvent provoquer une déformation des angles et un changement de l'hybridation,
- des effets de champ créés par l'environnement,
- des liaisons hydrogènes intramoléculaires possibles.

Si l'on compare la vibration de déformation de la liaison N - H des alcoyl-diphénylamines à celle de la diphénylamine non substituée, on constate que les fréquences subissent une variation de 15 cm^{-1} (au maximum) vers les grandes longueurs d'onde. Par contre, pour presque toutes les diphénylamines substituées, cette vibration ne change pas et se situe à 1497 $\pm$ 1 cm^{-1}. Nous devons noter que la

bande, large et épaulée, se confond dans la plupart des cas avec la vibration à 1495 cm^{-1} due au squelette aromatique et il est assez difficile de la localiser avec précision.

La vibration de valence de la liaison C_{ar}- N, comme nous l'avons vu pour la diphénylamine, se présente sous forme de deux bandes, l'une à 1300 ± 7 cm^{-1}, l'autre à 1245 ± 10 cm^{-1}.
La position de la bande à 1300 cm^{-1} reste inférieure ou égale à celle de la diphénylamine, la bande à 1245 cm^{-1} subit des variations désordonnées, et dans les deux cas, il ne semble pas que l'effet donneur des groupements substituants envisagés (CH_3 et OCH_3) contribue à augmenter le caractère de double liaison de la liaison C_{ar}- N comme on pourrait s'y attendre.

La vibration C_{ar}- N - C_{ar} ne varie pas et sa position reste voisine de 1080 ± 2 cm^{-1}.

En conclusion, aucune preuve spectrale caractéristique ne permet d'envisager un changement important de l'état d'hybridation de l'azote, c'est-à-dire d'envisager le passage du type sp^3 à une hybridation intermédiaire se rapprochant du type sp^2. En effet, ce changement d'hybridation devrait se traduire, dans la vibration d'allongement C_{ar}- N, par une augmentation de sa fréquence.

De cette première étude IR, nous retiendrons que l'encombrement stérique (en ortho) apporté par les groupements substituants abaisse la position de la fréquence νN - H.

III. - SPECTRES INFROUGES DES ACYL-DIPHENYLAMINES.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les modifications apportées par les groupements donneurs d'électrons sont faibles et ne fournissent aucun renseignement valable sur le comportement des liaisons C_{ar}- N ni sur le rôle de la paire d'électrons non liants de l'atome d'azote. Nous attribuons cela à l'action insuffisante des groupements CH_3 et OCH_3 sur le transfert électronique à l'intérieur des orbitales moléculaires.

Par contre, l'effet attracteur des groupements $-COCH_3$, $-COC_2H_5$ ou $-COC_6H_5$ modifiera plus profondément la nature des liaisons et la spectrographie IR permettra alors d'observer des changements importants.

A. - ACYL - 4 DIPHENYLAMINES.

L'introduction de groupements acyles en position -4 dans la molécule de diphénylamine apporte une modification notable des spectres infrarouges de ces dérivés.

Le caractère accepteur d'électrons de ces groupements produit un déplacement électronique qui pourra se propager, par l'intermédiaire du cycle aromatique, jusqu'à l'atome d'azote et peut-être jusqu'au deuxième noyau aromatique.

Il est donc nécessaire de reprendre, en détail, l'examen des spectres IR de ces composés et de noter plus particulièrement les variations de fréquences des vibrations d'allongement du groupement -C=O et du groupement $-C_{ar}$- N. Car, les fréquences d'allongement et de déformation du groupement N-H sont peu affectées par l'effet attracteur des groupements acyles. Les seuls changements caractéristiques subis par la vibration ν_{N-H} sont dûs à l'encombrement stérique. Ceci est à rapprocher du comportement de cette bande, dans le cas des alcoyl-diphénylamines substituées en -2 et -6, comme nous l'avons déjà remarqué.

Le Tableau III (page suivante) rassemble les principales données IR des acyl-4 diphénylamines substituées.

a) - Vibration d'allongement N - H :

- Les composés *1* à *7* et *11* présentent tous la fréquence d'allongement de la liaison N - H à 3436 cm^{-1}. La position de cette bande est identique à celle de la diphénylamine et des alcoyl-diphénylamines non encombrées. En effet, aucune gêne stérique notable n'affecte le groupement N - H alors que, pour la méthyl-2 acétyl-4 diphénylamine (*11*) on aurait pu s'attendre à un abaissement de fréquence provoqué par le groupement $-CH_3$ en position -2.

- Pour les dérivés *8* à *10* et *14* à *17*, la fréquence est abaissée de 8 à 9 cm^{-1} (3427-3428 cm^{-1}). Cette diminution peut être attribuée à l'encombrement stérique créé par les groupements alcoyles :

. soit autour de l'atome d'azote : c'est le cas des composés *8* et *9*, *16* et *17*.

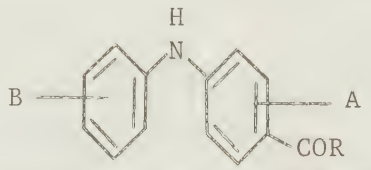
. soit autour de la fonction carbonyle : c'est le cas des composés *10*, *14* et *15*.

. soit en même temps autour de l'atome d'azote et de la fonction carbonyle : c'est le cas des composés *16* et *17*.

Mis à part le composé *9* qui possède deux groupements alcoyles en position -2' et -6', tous les autres dérivés ont un seul groupement alcoyle responsable de l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote. Il paraît donc probable que la gêne stérique apportée par de tels substituants, en position ortho par rapport à l'azote, ne sera pas considérable et, la preuve en est donnée par la triméthyl-2',4',6' acétyl-4 diphénylamine (*9*) dont la vibration νN - H absorbe à la même fréquence.

Les groupements méthyles en position ortho par rapport à la fonction carbonyle (composés *10*, *14*, *15*) contribuent à l'abaissement

TABLEAU III. - Spectres IR des acyl- et aroyl-diphénylamines substituées.



N°	R	A				B				νN-H	νC=O	δN-H	νC_{ar} - N	
	4	2	3	5	6	2'	4'	5'	6'					
1	CH_3									3436	1680	1498	1319	1270
2	C_2H_5									3436	1683	1500	1318	1249
3	C_6H_5									3436	1656		1316	1277
4	CH_3						OCH_3			3436	1675	1511	1325	1273
5	CH_3						CH_3			3436	1675	1511	1328	1270
6	C_2H_5						OCH_3			3436	1680	1511	1327	1233
7	C_2H_5						CH_3			3436	1681		1324	
8	CH_3					CH_3				3427	1678	1514	1322	1270
9	CH_3					CH_3	CH_3		CH_3	3428	1675	(1488)	1321	1271
10	CH_3		CH_3							3427	1675	1498	1326	1247
11	CH_3	CH_3		CH_3						3436	1675	1497	1319	1264
12	CH_3	CH_3			CH_3					3417	1681	1495	1316	1254
13	CH_3	CH_3			CH_3	CH_3				3417	1685	1498	1312	1258
14	CH_3		CH_3	CH_3						3427	1695	1498	1326	1245
15	CH_3		CH_3	CH_3			OCH_3			3427	1695	1511	1330	1240
16	CH_3		CH_3	CH_3		CH_3				3427	1691	1503	1331	1245
17	CH_3		CH_3	CH_3		CH_3		CH_3		3428	1695	(1488)	1332	1250
18	CH_3		CH_3	CH_3		CH_3	CH_3		CH_3	3417	1690	1495	1331	1252

de cette fréquence en modifiant l'effet attracteur qu'exerce le groupement carbonyle sur la fonction amine. En effet, la planéité du cycle et du plan C_{ar} - C = O est alors détruite par la rotation du groupement $-COCH_3$ autour de la liaison C_{ar} - $COCH_3$. Le même phénomène se produit avec les dérivés *16* et *17*.

- Pour les dérivés *12*, *13* et *18*, la fréquence d'allongement de la liaison N - H est fortement perturbée ; elle subit un abaissement de 19 cm^{-1} (3417 cm^{-1}). Ces trois composés possèdent des groupements méthyles qui créent une gêne stérique importante autour de l'atome d'azote : position -2,6 ou -2',6'. En outre, pour le composé *18*, les groupements méthyles en -3 et -5 apportent une contribution supplémentaire à la diminution de la fréquence à cause de la non planéité du cycle et du groupement $-COCH_3$.

Ainsi, à chacune des trois valeurs 3436, 3428 et 3417 cm^{-1}, correspond une molécule dont l'encombrement stérique est de plus en plus important. Cet encombrement est lié à la planéité des groupements C-N-H et $-COCH_3$ avec les plans des cycles aromatiques, c'est-à-dire, à la possibilité de recouvrement des orbitales π des cycles avec celle du groupement C=O ou avec l'orbitale non liante de l'azote. Cet abaissement de fréquence est donc significatif d'une diminution de la conjugaison dans la molécule.

b) - <u>Vibration d'allongement du carbonyle νC=O</u> :

Ce mode de vibration subit l'influence des groupements méthyles et il est sensible au transfert électronique qui peut s'établir entre le groupement $-COCH_3$, le cycle aromatique et la fonction amine. En effet, les données spectrales du Tableau III permettent de distinguer deux types de composés :

- l'un absorbant vers 1675-1685 cm^{-1},
- l'autre vers 1690-1695 cm^{-1}.

- Dans l'intervalle des fréquences 1675-1685 cm^{-1}, la vibration d'allongement du carbonyle correspond aux dérivés dont la fonction cétonique n'est pas gênée par les groupements méthyles : *1* à *13*. L'absorption se situe à des fréquences faibles, inférieures de 8 à 16 cm^{-1} à celle de l'acétophénone*, et du même ordre de grandeur que celle de la p-aminoacétophénone*. La polarité du groupement carbonyle contribue fortement à la diminution de la fréquence et ceci d'autant plus que les électrons non liants de l'atome d'azote peuvent participer à ce déplacement de charges. Ainsi, le caractère de double liaison du carbonyle est réduit, mais par contre, ceci implique la formation d'une orbitale moléculaire plus étendue.

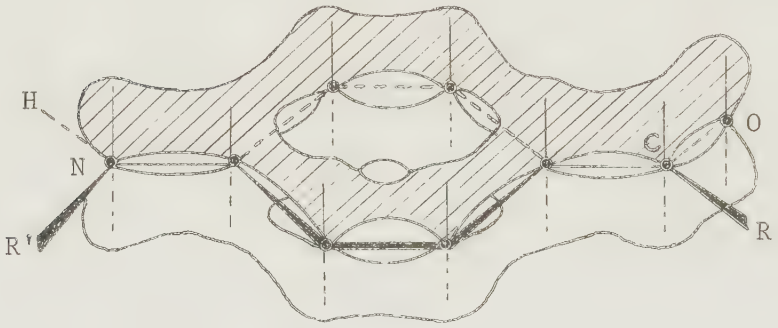


figure II.

Cet abaissement de fréquence nécessite, d'une part la coplanéité du groupement -COR et du noyau aromatique, d'autre part, la participation du doublet libre de l'azote, donc la possibilité de

---

(*) - acétophénone : $\nu C{=}O$ = 1691 cm^{-1}

- p-aminoacétophénone : $\nu C{=}O$ = 1677 (réf. 24) - 1675 cm^{-1}

$\nu C{-}N$ = 1260 cm^{-1}

$\nu N{-}H$ = 3490 - 3405 cm^{-1}

recouvrement des orbitales du cycle et de l'orbitale du doublet. En conséquence, un effet de conjugaison se manifeste très fortement, et s'étend, au minimum, du groupement carbonyle à la fonction amine (figure II). Evidemment, l'étude de cette seule vibration ne permet pas de connaître le rôle que joue le deuxième cycle aromatique ni son degré de participation dans la conjugaison.

Il est intéressant de noter que même les composés *8*, *9* et surtout *10*, *11*, *12* et *13* absorbent dans ce domaine de fréquences bien qu'ils possèdent des groupements méthyles en -2' (*8*) et -2',6' (*9*), en -3 (*10*) et -2,5 (*11*) et en -2,6 (*12* et *13*).

On peut en déduire que la conjugaison du type précédent n'est que peu ou pratiquement pas affectée par :

. un groupement méthyle en ortho du carbonyle (dérivés *10* et *11*)

. un groupement méthyle en ortho de la fonction amine (dérivés *8* et *11*)

. deux groupements méthyles en ortho de la fonction amine (dérivés *9*, *12* et *13*).

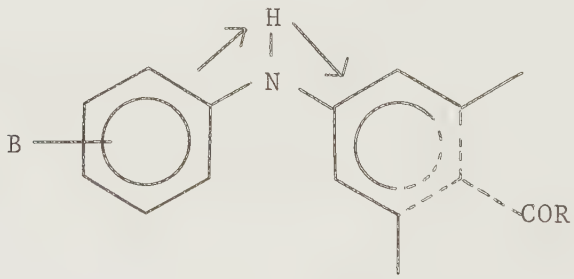
- Pour l'autre type de composés, la région d'absorption de la vibration d'allongement du carbonyle est comprise entre les fréquences 1690-1695 cm^{-1}. La bande du carbonyle subit donc une augmentation de fréquence d'environ 12 à 15 cm^{-1} : c'est le cas des composés *14* à *18*, dans lesquels deux groupements méthyles sont situés en positions -3 et -5, c'est-à-dire que les deux positions ortho au groupement carbonyle sont occupées. Il est évident que l'encombrement stérique est élevé. De ce fait, la planéité n'est plus respectée entre le plan du cycle et le plan du groupement -COR, la migration électronique qui s'établissait précédemment est détruite et la polarité de la liaison C=O n'est plus favorisée.

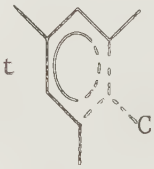
En conséquence, la diminution de la distance carbone-oxygène provoque l'augmentation de la fréquence de vibration située dès lors dans la région d'absorption de l'acétophénone (1691 cm^{-1}). Ceci peut, à priori, paraître assez étonnant et même contradictoire. En effet, dans l'acétophénone, la position de la bande du carbonyle est conditionnée en majeure partie par la conjugaison qui s'établit entre le cycle et le carbonyle situés tous les deux dans un même plan, ce qui n'est pas le cas pour les acyl-diphénylamines étudiées (*14* à *18*).

On retrouve le même phénomène dans le spectre de la diméthyl-2,6 amino-4 acétophénone où la planéité de la fonction cétonique et du cycle aromatique est, comme précédemment, détruite par les deux groupes méthyles en ortho. Pour ce composé, la vibration $\nu C=O$ absorbe à 1692 cm^{-1}, fréquence identique à celle de l'acétophénone, alors que dans la tétraméthyl-2,3,5,6 acétophénone la même vibration apparaît à des fréquences plus élevées : 1704 cm^{-1}.

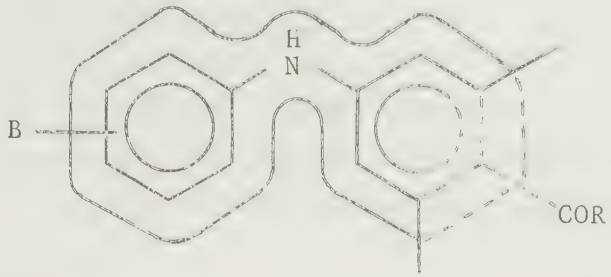
Ainsi, la fonction carbonyle, bien que gênée stériquement, subit encore l'influence du groupement N-phényl amino placé en para. Le reste de la molécule peut agir sur la vibration du carbonyle :

. par les facteurs inductifs ou électriques du système



où chacun des groupements (B , N-H et )
intervient séparément.

. par l'effet de conjugaison de l'ensemble



lorsqu'il conserve une orbitale moléculaire lui assurant les propriétés d'un groupe donneur d'électrons (quasi planéité au niveau de l'azote).

Donc, la constante de force de la liaison C=O subit à la fois les effets inductifs et les effets de conjugaison, ce qui explique les variations anormales de la fréquence du carbonyle pour certaines acyl-4 diphénylamines encombrées (Tableau III). En particulier, pour les dérivés *9* et *18* encombrés en -2' et -6', et dont les valeurs 1675 et 1690 cm^{-1} sont plus faibles que celles attendues, l'effet inductif est prédominant.

c) - <u>Vibration de déformation de la liaison N-H</u> :

Ce mode de vibration n'est pratiquement pas affecté par les différentes positions que peuvent occuper les groupements méthyles sur les noyaux aromatiques. Par ailleurs, il est très difficile de localiser avec précision la fréquence δN-H ; en effet, la bande de vibration du squelette aromatique - C = C - , à 1500 cm^{-1} environ, la recouvre en partie et quelquefois totalement. En particulier, les dérivés substitués absorbent vers 1498 cm^{-1} (*9* à *18*) et la fréquence est plus élevée pour les dérivés monosubstitués en ortho et en para sur le cycle non cétonique : 1511 cm^{-1} (*4* à *8*).

d) - Vibrations d'allongement de la liaison C_{ar} - N :

Comme dans le cas des alcoyl-diphénylamines, nous pouvons attribuer deux fréquences à ce mode de vibration :

- l'une vers 1320 cm^{-1}
- l'autre vers 1250 cm^{-1}.

Toutefois, nous distinguerons trois régions d'absorption que nous classerons de la façon suivante :

1° - 1326-1316 cm^{-1} et environ 1270 cm^{-1} : composés (*1* à *7*) correspondant aux acyl-diphénylamines non substituées ou substituées en para sur le noyau non cétonique. Ces molécules ne sont pas encombrées stériquement au niveau du carbonyle ou de la fonction amine.

2° - 1322-1312 cm^{-1} et 1271-1258 cm^{-1} : composés (*8*, *9*, *11*, *12*, *13*) correspondant à des acyl-4 diphénylamines substituées. Les groupements méthyles substituants créent une gêne stérique autour de la fonction amine, qu'ils se trouvent en positions -2 et -6 ou -2' et -6'.

3° - 1330 cm^{-1} et 1252-1240 cm^{-1} (*10*, *14*, *15*, *16*, *17* et *18*) les acyl-4 diphénylamines substituées correspondantes possèdent toutes un ou deux groupements méthyles en ortho de la fonction carbonyle et certaines d'entre elles sont en plus substituées en -2' et -6'. Ces dérivés sont donc très encombrés et, comme nous l'avons vu précédemment en étudiant la vibration C=O, le système conjugué est fortement perturbé sinon détruit.

Nous constatons, tout d'abord, que les fréquences de ces vibrations sont supérieures à celles de la diphénylamine :

- de 7 à 25 cm^{-1} pour la fréquence 1305 cm^{-1}
- de 2 à 28 cm^{-1} pour la fréquence 1243 cm^{-1}.

Nous devons, cependant, reprendre en détail l'étude des trois types de molécules correspondant aux trois régions d'absorption ci-dessus. On sait que l'augmentation de la fréquence est liée au renforcement du caractère de double liaison que peut acquérir une simple liaison adjacente à un système conjugué. Certains résultats obtenus paraissent à priori incompatibles avec cette relation.

Dans le cas 1°, l'augmentation de fréquence des deux vibrations C_{ar}- N est normale et confirme le caractère de double liaison qui se crée autour de l'azote sur les liaisons C_{ar}- N. L'effet des substituants donneurs d'électrons en position -4' augmente ce caractère et la bande subit alors un déplacement de 6 à 9 cm^{-1} vers les fréquences les plus élevées.

Dans le cas 2°, l'encombrement stérique, même important (dérivés *9*, *12* et *13*), n'influence que très légèrement la position de ces deux bandes. En effet, les fréquences restent du même ordre de grandeur que pour les acyl-4 diphénylamines non substituées (*1*, *2* et *3*). En aucun cas, elles ne sont égales ou inférieures à celles de la diphénylamine. Donc, même pour les composés substitués en ortho de la fonction amine, le caractère conjugatif des liaisons C_{ar}-N persiste et reste suffisant pour être noté.

Ainsi, d'après le Tableau III, nous voyons qu'il est difficile, à partir des fréquences de la vibration C_{ar}- N, de séparer nettement ces deux sortes de dérivés. Par contre, l'échelonnement des fréquences explique à la fois l'encombrement stérique et la possibilité de conjugaison autour de l'azote.

Dans le cas 3°, les groupes méthyles en -3 et -5 détruisent la conjugaison du groupement carbonyle avec le cycle aromatique (excepté pour le dérivé *10*). Une diminution de fréquence des deux vibrations C_{ar}- N paraîtrait normale. Une des bandes subit un abaisse-

ment d'environ 25 à 30 cm^{-1} (1245-1240 cm^{-1}) mais l'autre, au contraire, est plus élevée de 6 à 12 cm^{-1}(1330 cm^{-1}). L'augmentation se manifeste avec plus d'intensité lorsque le cycle non cétonique est substitué et même fortement encombré en -2' et -6' par des méthyles.

On peut expliquer le comportement différent des deux bandes en attribuant à chacune des liaisons C_{ar}- N des propriétés particulières. Comme nous l'avons déjà mentionné pour ces mêmes dérivés au cours de l'étude de la vibration $\nu C=O$, l'orbitale moléculaire est fortement perturbée en deux points de la molécule :

- au niveau cétonique
- au niveau de l'amine (composés *16*, *17* et *18*).

A cause de l'encombrement stérique, la liaison $C_{ar'}$- N perd son caractère de double liaison au profit de la liaison C_{ar}- N, (l'orbitale p de l'azote pouvant encore fusionner avec les orbitales π du cycle cétonique). La dissymétrie ainsi créée modifie les constantes de force des liaisons et fait varier en sens contraire les deux fréquences C_{ar} - N.

Nous pouvons en déduire qu'une diminution de la conjugaison se traduit, sur le spectre infrarouge des acyl-4 diphénylamines substituées ou non, par :

. une diminution de la fréquence d'allongement $\nu N - H$;

. une augmentation de la fréquence d'allongement $\nu C = O$;

. une augmentation de la différence des fréquences νC_{ar}- N.

Variations des fréquences $\nu N - H$, $\nu C=O$ et $\nu C_{ar} - N$ des acétyl-4 diphénylamines substituées :

Relation qualitative avec la conjugaison.

$\nu N - H$

cm-1	substituants
3436	-4' et non encombrées
3427	-2' - 3
	-2',6 - 3,5
3417	-2,6
	-2',6',3,5

Conjugaison ↓

$C = O$

cm-1	substituants
1695	-3,5
1690	
1683	-2' -6'
1675	-2,6

Conjugaison ↓

$C_{ar} - N$

cm-1		position	$\Delta C_{ar} - N$
1330	1240	-3,5	90
1326	1253		79
1322	1258	-2,6	62
1312	1271	-2',6'	50
1328	1270	non	60
1316		encombrées	50

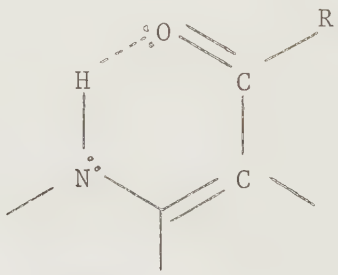
Conjugaison ↓

Ces résultats qualitatifs recoupent en majeure partie les conclusions apportées par l'étude ultraviolette (cf chapitre III) en ce qui concerne la transmission de la conjugaison par l'azote dans les acyl-4 diphénylamines.

Cependant, chacune des deux méthodes physiques est inhérente à un état moléculaire déterminé (IR : état fondamental, UV : état excité), ce qui explique que certains résultats, mal confirmés par l'IR, s'interprétent plus aisément par l'UV. En effet, à l'état excité, de nouvelles modifications structurales (angle, liaison) peuvent apparaître et faciliter le transfert électronique. Par exemple, pour les dérivés acylés en -4 et diméthylés en -2',6', la gêne stérique au niveau de l'azote, importante à l'état fondamental (mesures IR), perdrait de sa force à l'état excité (mesures UV) ; ce que confirme la présence de la bande de conjugaison du type diphénylamine vers 290 nm.

B. - ACYL-2 DIPHENYLAMINES. (Tableau IV).

La caractéristique essentielle des spectres IR des acyl-2 diphénylamines réside dans la forte diminution des fréquences des vibrations d'allongement νN-H et νC=O. Un tel abaissement se justifie par la très forte liaison hydrogène intramoléculaire qui s'établit entre la fonction amine et le carbonyle :



liaison d'autant plus solide que les deux liaisons π et l'orbitale p de l'azote forment un cycle à caractère aromatique. (En effet, nous n'avons pu obtenir, pour ces composés, les dérivés caractéristiques de la fonction cétonique : oximes, semicarbazones... (cf chapitre I).

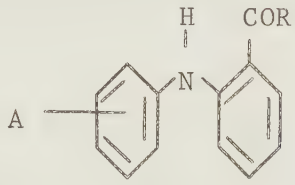
- Vibration d'allongement νN-H :

L'abaissement de fréquence est important par rapport aux dérivés cétoniques-4. Il est de 170 cm^{-1} pour les acétyl et les propionyl-2 et de 150 cm^{-1} pour les benzoyl-2 diphénylamines. Cette diminution de fréquence se retrouve pour l'acétyl-1 acridan (170 cm^{-1}) et son dérivé dichloroacétylé (25), pour les dérivés des acyl-1 phénothiazines (13) et pour les o-amino acyl-phénones. Parmi ces dernières, l'o-aminoacétophénone présente les deux vibrations νN-H à 3460 cm^{-1} (libre) et 3315 cm^{-1} (liée), fréquences inférieures à celles de la p-aminoacétophénone (3490 et 3405 cm^{-1}) : la différence est nettement plus importante pour la vibration νN-H liée ($\Delta\nu$ = 90 cm^{-1}). Précédemment, à l'aide des fréquences νN-H libres, on pouvait distinguer, parmi les acyl-4 diphénylamines, les composés substitués et encombrés ; cette distinction n'est plus possible avec les fréquences des liaisons N-H liées.

- Vibration d'allongement νC=O :

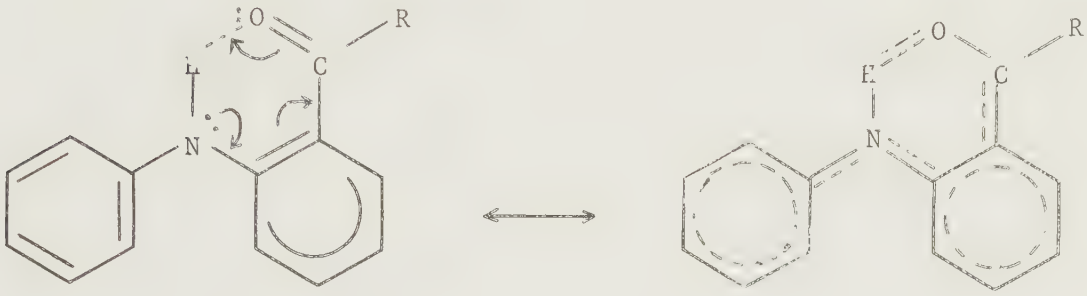
La fréquence diminue d'environ 35 cm^{-1} pour les acyl-2 par rapport aux acyl-4 diphénylamines (respectivement 1645 et 1680 cm^{-1}) et de 25 cm^{-1} pour les benzoyl-2 par rapport aux benzoyl-4 diphénylamines (respectivement 1631 et 1656 cm^{-1}). (Même ordre de grandeur pour les fréquences νC=O des dérivés pris en références précédemment).

TABLEAU IV. -



R	A					νN-H liée	νC=O liée	δN-H	ν C-N		N°
2	2'	3'	4'	5'	6'						
CH_3						3260	1645	1516	1325	1248	19
C_2H_5						3257	1650	1511	1320		20
C_6H_5						3286	1634	1511	1318	1255	21
CH_3			CH_3			3267	1645	1511	1326	1245	22
CH_3			OCH_3			3276	1645	1511	1328	1232	23
C_6H_5			CH_3			3286	1631	1515	1322	1255	24
C_6H_5			OCH_3			3286	1631	1511	1323	1242	25
CH_3		CH_3				3257	1642	1512	1327	1243	26
CH_3	CH_3					3276	1645	1513	1326	1252	27
CH_3	OCH_3					3276	1647	1513	1324	1254	28
C_2H_5	OCH_3					3276	1650	1511	(1335)	1247	29
C_6H_5	CH_3					3276	1631	1511	1322	1255	30
C_6H_5	OCH_3					3295	1634	1516	1321	1244	31
CH_3	CH_3			CH_3		3267	1645	1511	1325	1247	32
CH_3	CH_3		CH_3		CH_3	3267	1643	1511	1326	1239	33

Il ressort de cette étude et des données expérimentales préparatives que la forte liaison hydrogène intramoléculaire stabilise la fonction carbonyle et la fonction amine dans le plan du cycle benzénique qui porte ces substituants.



Ainsi, cette partie de la molécule forme un système plan facilitant le recouvrement des orbitales π et de l'orbitale p de l'azote et renforçant l'orbitale moléculaire à ce niveau. Toutefois, le deuxième cycle aromatique peut adopter une orientation quelconque par rapport à ce plan moléculaire. Mais l'étude ultraviolette nous a montré (cf. chapitre III) que, pour ces composés, la bande de conjugaison du type diphénylamine était présente à 280-290 nm. Ceci nécessite une orientation du cycle non cétonique favorable à la formation de l'orbitale moléculaire totale.

- La vibration de déformation δ N-H : ne subit pratiquement aucun changement et se situe à 1511-1513 cm^{-1} (légèrement plus élevée pour les benzoyl-2 diphénylamines : 1516 cm^{-1}).

- Vibrations d'allongement νC_{ar} - N :

Les deux types de vibrations ne subissent pas de modifications importantes quel que soit le groupement acylé en position -2 et même dans le cas où la position en -2' est substituée. On peut

donner les fréquences moyennes suivantes, pour les deux bandes, en fonction du radical acylé, dans les régions :

R = CH_3	1326 et 1247 cm^{-1}	
R = C_2H_5	1320 et 1247 cm^{-1}	
R = C_6H_5	1321 et 1255-1244 cm^{-1}.	

Nous ne constatons qu'une légère diminution de la fréquence de la première bande en passant de CH_3 à C_6H_5. Par contre, la fréquence de la deuxième bande reste approximativement constante, excepté pour la triméthyl-2',4',6' acétyl-2 diphénylamine où l'encombrement stérique en -2' et -6' provoque une rotation importante du cycle Ar' autour du lien $C_{ar'}$- N et renforce le caractère de simple liaison de ce dernier. (La fréquence diminue de 8 cm^{-1} et passe de 1247 cm^{-1} à 1239 cm^{-1}).

Nous devons noter que les fréquences des vibrations C_{ar}- N des acyl-2 diphénylamines sont situées :

- l'une, à 1250-1240 cm^{-1} dans le même domaine que celles de la diphénylamine et des alcoyl-diphénylamines,
- l'autre, à 1330-1320 cm^{-1}, est déplacée de 25 à 30 cm^{-1} vers les plus grandes fréquences.

Cependant, le caractère de double liaison du lien C_{ar}- N, plus important que pour les alcoyl-diphénylamines, est moins prononcé que pour les dérivés acylés en position -4.

C) - ACYL-3 DIPHENYLAMINES :

Pour les acyl-3 diphénylamines, les positions des fréquences νN-H et νC_{ar}- N sont très peu modifiées par rapport à celles de la diphénylamine et des alcoyl-diphénylamines (Tableau V).

Nous remarquons, toutefois, une forte augmentation de la

fréquence de vibration $\nu C=O$ pour les acétyl-3 et propionyl-3 et une valeur plus faible pour la benzoyl-3.

TABLEAU V. - Spectres IR des acyl-3 diphénylamines.

Diphénylamine	$\nu N - H$	$\nu C = O$	$\nu C_{ar} - N$	
Acétyl-3	3436	1691	1312	1254
Propionyl-3	3436	1691	1312	1250
Benzoyl-3	3433	1667	1320	

Ces fréquences correspondent respectivement à celles de l'acétophénone (1691 cm^{-1}) et de la benzophénone (1665 cm^{-1}). Dans ces dérivés de la diphénylamine le groupement acyle n'est plus conjugué avec le chromophore diphénylamine, c'est-à-dire avec la fonction amine ; mais, par contre, comme nous le montrent les valeurs des fréquences de ces vibrations, l'interaction $-C_6H_4 - COR$ ($R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5) subsiste indépendamment du reste de la molécule.

Ceci confirme la perte du caractère de double liaison entre l'azote et les cycles phényles pour les acyl-3 diphénylamines.

D) - ACIDES ACETYL-4 DIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES-2' SUBSTITUES - (Tableau VI).

L'étude des acides carboxyliques-2' des acétyl-4 diphénylamines substituées permet de confirmer la liaison hydrogène intramoléculaire qui s'établit entre l'oxygène carboxylique de l'acide et l'hydrogène de l'amine.

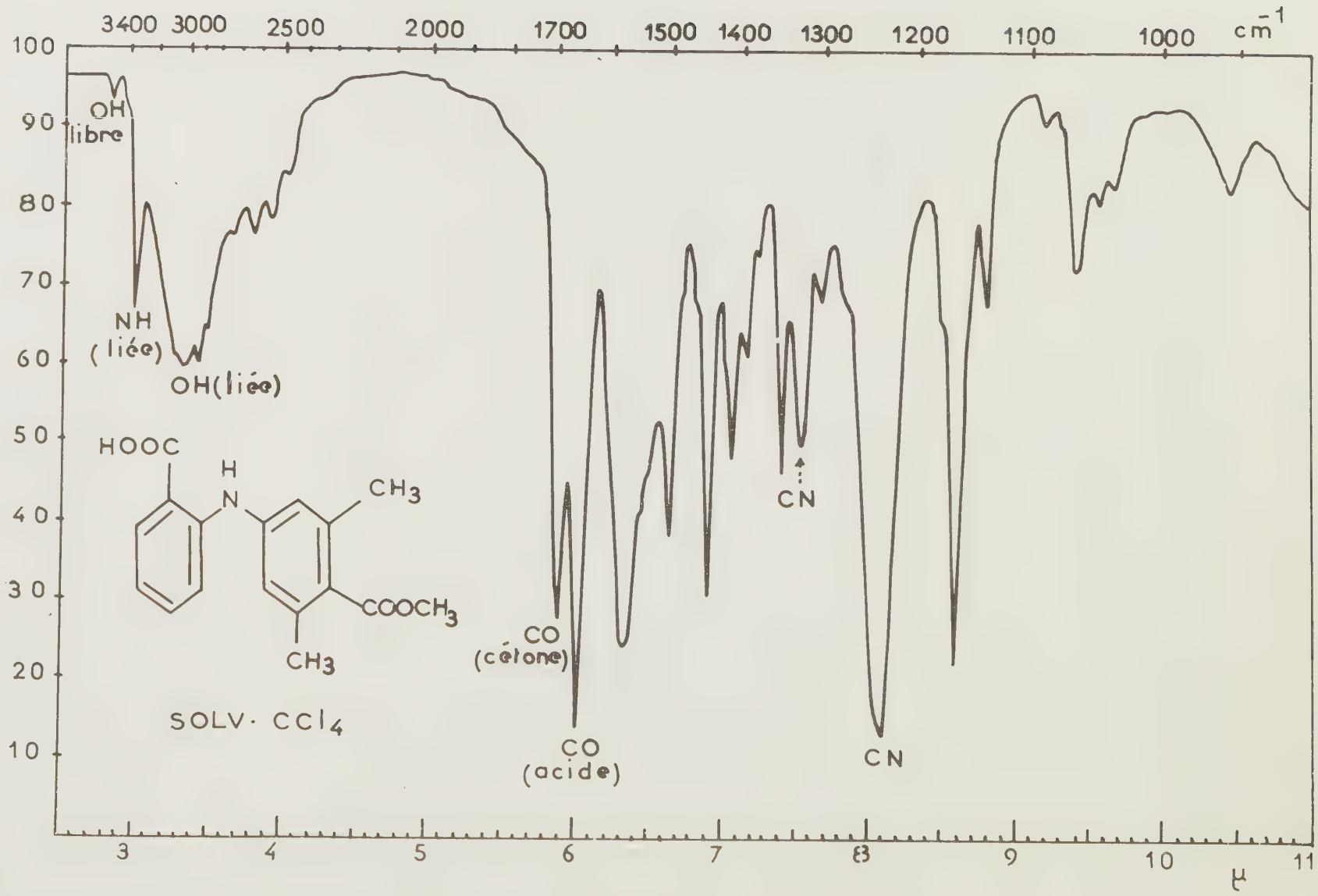

3400 3000 2500 2000 1700 1500 1400 1300 1200 1100 1000 cm⁻¹
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
OH
libre
NH
(liée)
OH(liée)
HOOC
H
N
CH3
COOCH3
CH3
SOLV· CCl4
CO
(cétone)
CO
(acide)
CN
CN
3
4
5
6
7
8
9
10
11
μ

FIG. III

En effet, les spectres IR des dérivés mentionnés dans le Tableau VI, (figure III), présentent tous :

- deux bandes νO-H, une libre et une liée* (intermoléculaire)
- une bande νN-H liée (intramoléculaire)
- une bande νC=O (cétone) libre
- une bande νC=O (acide) liée (intramoléculaire)

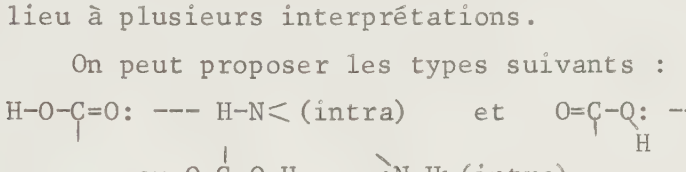
Cependant, les fréquences des vibrations νN-H et νC=O (groupements chélatés) sont plus élevées pour ces dérivés que pour les acyl-2 diphénylamines.

νN-H = 3333	νC=O (acide)	= 1667	Acides-2'
νN-H = 3268	νC=O(cétone)	= 1645	Cétones-2
ΔνN-H = 65	ΔνC=O	= 22	

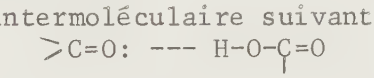
(*) Remarque :

Dans ces composés, la proximité et le nombre de groupements conduisant à des liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires donnent lieu à plusieurs interprétations.

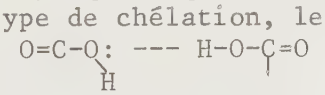
On peut proposer les types suivants :



De ces trois hypothèses, les deux dernières sont à rejeter car les fréquences des νC=O seraient plus élevées ainsi que celle de νN-H (libre) dans le dernier cas.
De plus, la présence en -4 d'un groupement acétyle permet d'envisager la liaison intermoléculaire suivante :



mais celle-ci entraînerait un abaissement de νC=O (cétone), or, cette vibration absorbe dans le même domaine de fréquence que la νC=O des acyl-4 diphénylamines.
Toutefois, la très faible bande νO-H (libre) et le massif important vers 3000 cm^{-1} impliquent que la liaison O-H est liée. Nous proposons, pour ce type de chélation, le mode intermoléculaire suivant :



En outre, les différents spectres IR d'un même composé effectués à diverses concentrations, en maintenant le produit c.l constant, montrent une diminution de νO-H liée en fonction de la dilution.

Les données ci-dessus semblent indiquer un affaiblissement de la liaison intramoléculaire dans le cas des acides carboxyliques-2'.

Par contre, la bande du groupement carbonyle de la cétone varie en fonction de l'encombrement stérique créé par les groupes méthyles.

TABLEAU VI. - Spectres IR des acides acétyl-4 diphénylamines carboxyliques-2'.

HOOC, H, N, R, $COCH_3$				νO-H libre	νO-H liée(*)	νN-H liée	νC=O acide	νC=O cétone	νC-N		N°
R											
2	3	5	6								
	CH_3			3534	≃3003	3333	1667	1680	1327	1240	34
CH_3		CH_3		3534	≃3000	3333	1667	1683	1327	1240	35
CH_3			CH_3	3534	≃3010	3335	1667	1690	1321	1240	36
	CH_3	CH_3		3534	≃3010	3335	1667	1700	1327	1238	37
				3534	≃3000	3333	1667	1681	1324	1245	38
HOOC, H, N				3534	≃3000	3333	1667		1324	1242	39

(*) La valeur attribuée à νO-H liée correspond au maximum du massif situé dans la région d'absorption des νC-H (3000 cm^{-1}). Cette valeur peut donc ne pas représenter la fréquence exacte νO-H liée du fait du recouvrement spectral des vibrations νC-H et νO-H liée. Il est fort probable que la fréquence de cette bande soit plus élevée.

Comme précédemment, nous constatons :

- d'une part, que les méthyles en -3 et en -2,5 ne contribuent pas de façon importante à cette gêne stérique,
- d'autre part, que les méthyles en -2,6 et surtout en -3,5 créent un encombrement important ; les fréquences subissent une augmentation respective de 9 et 19 cm^{-1}. Nous retrouvons les mêmes variations déjà observées pour les acyl-4 diphénylamines.

Les fréquences des vibrations C_{ar}- N sont du même ordre de grandeur que celles des acyl-2 et des acyl-4 diphénylamines substituées par des groupements méthyles en -3 et -5 (1327 cm^{-1} et 1250-1240 cm^{-1}).

Toutefois, nous notons une diminution sensible de la fréquence (1321 cm^{-1}) pour le dérivé diméthylé en -2,6 : l'encombrement stérique provoqué par les deux groupes méthyles en -2 et -6 peut en être responsable. Les autres dérivés substitués (*34*, *35* et *37*) présentent des fréquences légèrement plus élevées pour la première bande (1327 cm^{-1}) et plus faibles pour la deuxième bande C_{ar}- N (1240 cm^{-1}) que le dérivé non substitué (*38*) : 1324 et 1245 cm^{-1}.

Nous mentionnerons le spectre de la diacétyl-2',4 diphénylamine pour le comparer aux spectres de l'acide acétyl-4 diphénylamine carboxylique-2' et de l'acétyl-2 diphénylamine.

Composé	νN-H	νC=O(2')	νC=O(4)	ν C_{ar}- N	
Diacétyl-2',4	3257	1647	1681	1321	1247
Acétyl-4 carboxylique-2'	3333	1667	1681	1324	1245
Acétyl-2	3260	1645		1325	1248

Les fréquences de vibration νN-H et νC=O (-2'), acide et cétone, confirment que la liaison hydrogène intramoléculaire est plus forte quand elle s'établit entre un groupe C=O cétonique et l'hydrogène de la fonction amine. Par contre, l'influence de ces groupements ($COCH_3$ et COOH en -2') sur les fréquences νC_{ar}- N est négligeable.

IV. - ACIDES DIPHENYLAMINES CARBOXYLIQUES-2 SUBSTITUES. (Tableau VII).

Nous n'avons pu déceler les bandes correspondant aux vibrations νN-H et νC=O (en position -2') libres ni pour les acides acétyl-4 diphénylamines carboxyliques-2' ni pour la diacétyl-2',4 diphénylamine.

Par contre, dans un certain nombre d'acides diphénylamines carboxyliques-2, nous observons à la fois les fréquences des vibrations νN-H et νC=O libres et liées (intramoléculaires). Les vibrations libres se manifestent par des raies de très faible intensité pour νN-H ≃ 3415 cm^{-1} et par des épaulements (sur la bande C=O liée), vers les fréquences plus élevées, pour νC=O 1706-1695 cm^{-1} (figure IV).

Cependant, nous retrouvons les vibrations νO-H libre, νO-H liée, νN-H liée et νC=O liée aux mêmes fréquences que pour les acides ~~acides~~ acétyl-4 diphénylamines carboxyliques-2' (respectivement : 3534, ≃3000, 3333 et 1667 cm^{-1}).

TABLEAU VII. - Spectres IR des acides carboxyliques-2 substitués.

R 2'	R 4'	R 6'	νO-H libre	νO-H liée (1)	νN-H libre	νN-H liée	νC=O libre (2)	νC=O liée	ν C-N		N°
			3534	3000	3416	3333	1698	1667	1324	1244	40
	CH_3		3534	≃ 3000	3414	3344	1698	1667	1325	1241	41
	OCH_3		3534	3000	3415	3344	1696	1664	1325	1239	42
CH_3			3534	3000	3414	3333	1701	1667	1326	1243	43
OCH_3			3534	3000	3414	3354	1706	1667	1319	1243	44
CH_3	CH_3			3000		3344		1658	1324	1263	45
CH_3		CH_3	3534	3030	3415	3334	1695	1665	1324	1241	46
CH_3	CH_3	CH_3	3534	≃ 3000	3414	3343	1695	1667	1324	1242	47

(1) voir remarque Tableau VI.

(2) épaulement.

(3) en pastille dans le KBr

Il en est de même pour les fréquences νC-N (- 1324-1242 cm^{-1}). Il est probable que si la contribution de la liaison hydrogène ne doit pas être négligée dans l'établissement de ce mode de vibration, elle ne peut être entièrement responsable de l'augmentation de ces fréquences.

En effet, l'analogie spectrale IR entre les acides diphénylamines carboxyliques-2', acétylés en -4 ou non, pourrait nous amener

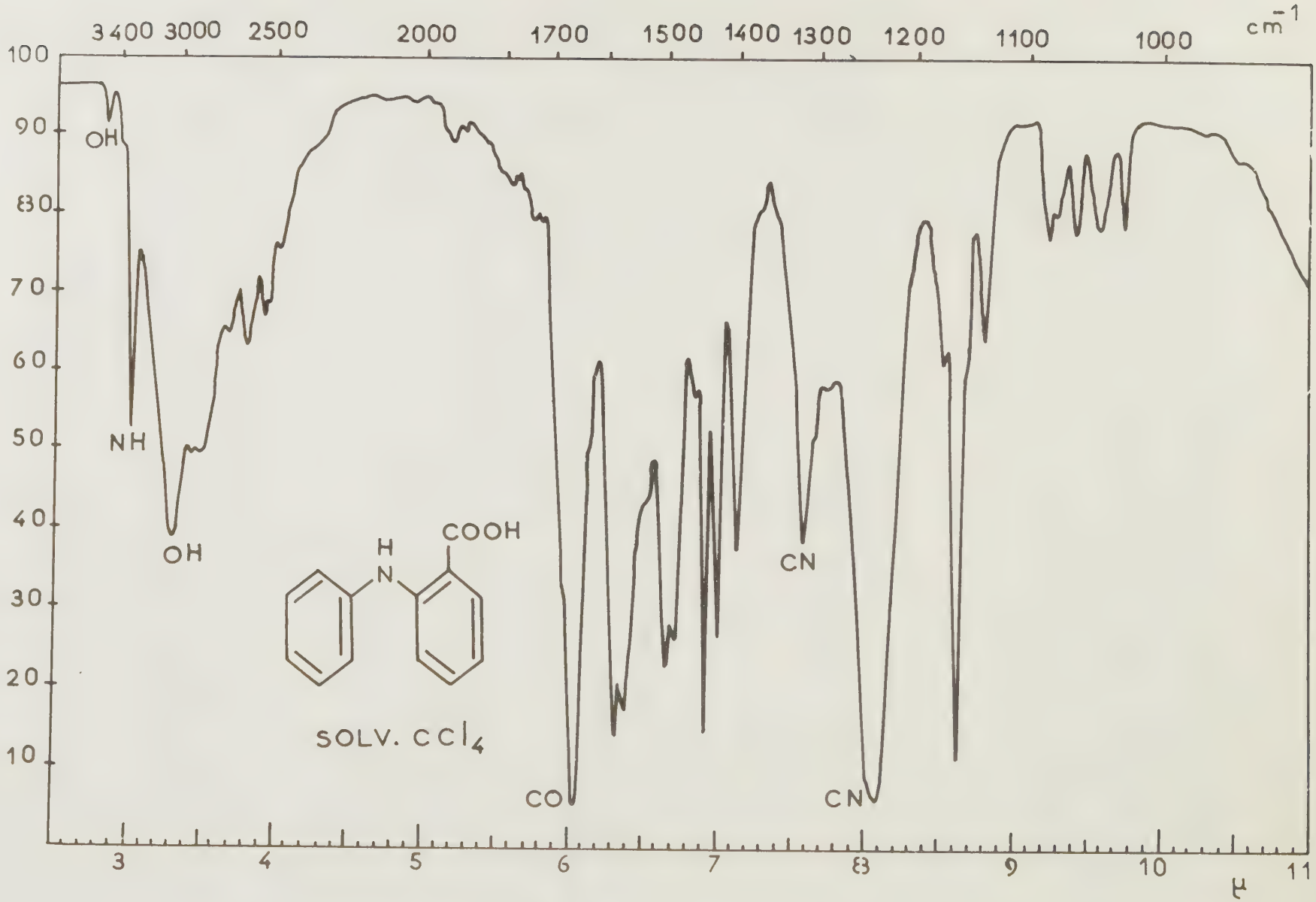

3400 3000 2500 2000 1700 1500 1400 1300 1200 1100 1000
cm⁻¹
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
OH
NH
OH
CO
CN
CN
H
N
COOH
SOLV. CCl4
3
4
5
6
7
8
9
10
11
μ

FIG. M

à conclure que seule la liaison hydrogène intramoléculaire explique le comportement des liaisons C_{ar}- N et leur fréquence d'allongement. Cependant, l'étude ultraviolette (chapitre III) nous a montré l'existence, pour les deux types de dérivés, de la bande de conjugaison totale à des longueurs d'onde différentes (280-290 nm : acides non acétylés, 300-360 nm : acides acétylés en -4 (solvant EtOH) ou 290-320 nm (solvants saturés) , justifiant d'une part l'extension du chromophore et, d'autre part la participation de l'orbitale p de l'azote à la conjugaison. Ainsi, bien que les valeurs des fréquences C_{ar}- N ne reflètent pas fidèlement les résultats UV, elles sont toutefois compatibles avec l'augmentation du caractère de double liaison du lien C_{ar}- N. (La fréquence à 1324 cm^{-1} en particulier est plus élevée d'environ 20 cm^{-1} que dans les alcoyl-diphénylamines).

En conclusion, les spectres infrarouges des dérivés de la diphénylamine montrent :

1) - une augmentation importante des fréquences C_{ar}- N compatible avec le caractère de double liaison qui s'établit entre les carbones cycliques et l'azote.

2) - que les vibrations C=O, pour les dérivés cétoniques en position -4, sont situées à des fréquences faibles. Donc, ces groupements sont conjugués avec le reste de la molécule.

3) - que les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont fortes pour les dérivés cétoniques en position-2, et permettent de maintenir, dans un même plan, le cycle chélaté à 6 chaînons et le cycle benzénique.

4) - une diminution notable de la fréquence νNH et une augmentation des fréquences νC=O en fonction de l'encombrement stérique.

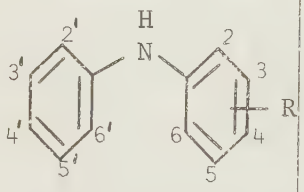
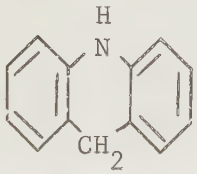
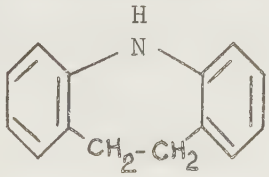
B. - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Nous avons abordé l'étude RMN des dérivés alcoylés et acylés de la diphénylamine dans le but d'établir une corrélation entre la position de la bande de conjugaison et les déplacements chimiques du proton de l'azote ou des protons aromatiques (chapitres II et III).

Comme nous allons le montrer, il est possible de relier les déplacements δNH et l'encombrement stérique (c'est-à-dire la position de la bande de conjugaison), mais il est beaucoup plus délicat de relier la position des protons aromatiques à l'absorption du chromophore de conjugaison.

Toutefois, les acyl-2 diphénylamines se distinguent des autres dérivés : la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire (chapitre IV-A) modifie profondément l'absorption du proton de l'amine et les déplacements chimiques ne sont plus comparables.

TABLEAU I. - Spectres RMN des alcoyl-diphénylamines.

			δCH_3 2 ou 6	δCH_3 4	δ NH	δ H aromatiques		
2	4	6					2 à 6	2' à 6'
CH_3	CH_3	CH_3	2,18	2,30	5,06	1 pic	$H_{3,5}$ = 6,93	6,4-7,15
CH_3		CH_3	2,18		5,10	1 pic	$H_{3,4,5}$ = 7,07	6,4-7,15
CH_3	CH_3		2,17	2,27	5,21	ABX	H_3 = 7,09 d H_5 = 7,14(7,5 Hz) dd H_6 = 6,95(7,5 Hz) d	6,7-7,4
CH_3			2,21		5,31	Massif	6,8 ⟷ 7,4	
	CH_3			2,28	5,35	1 pic	$H_{2,3,5,6}$ = 7,00	6,8-7,4
	OCH_3			3,79	5,36	AA'BB'	$H_{AA'}$ = 6,88 (-3,5) $H_{BB'}$ = 7,13 (-2,6)	6,8-7,4
OCH_3			3,81		6,10	Massif	6,8 ⟷ 7,4	
					5,57	Massif	6,7 ⟷ 7,3	
Acridan  (solv. acétone)			δCH_2 = 4,00		5,55	Massif	6,5 ⟷ 7,3	
Iminodibenzyle 			δCH_2 = 3,03		5,92	Massif	6,5 ⟷ 7,3	

I. - ALCOYL-DIPHENYLAMINES. (Tableau I)

a) - Protons aromatiques :

Les protons aromatiques du cycle non substitué forment un massif complexe dans la région $\delta = 6,4 - 7,4$ (*). Aucune information directe ne peut être obtenue à partir de ces valeurs.

Les protons aromatiques portés par le cycle substitué, bien que différenciés, sortent tous à des champs très voisins, l'influence des groupes $-CH_3$ n'étant pas suffisante. En effet, pour le dérivé diméthylé-2,6, les protons -3, -4 et -5 ne forment qu'un seul signal à 7,07.

Dans la diméthyl-2,4 diphénylamine, les protons -3, -5 et -6 sortent à des champs différents qui ne peuvent être justifiés par l'effet donneur des groupes méthyles ; au contraire, la position des absorptions est en relation avec l'influence du groupement NH.

b) - Proton porté par l'azote :

L'absorption de ce proton est liée à l'encombrement stérique qui se manifeste autour de l'azote. Avec l'augmentation du nombre de substituants $- CH_3$ en position ortho de l'azote, le déplacement vers les champs forts est de plus en plus prononcé.

(*) Sauf indication contraire, tous les spectres RMN ont été pris dans le $CDCl_3$ avec le tétraméthylsilane comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en valeur de $\delta.10^{-6}$. Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A 60 dans le Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences de MONTPELLIER.

Pour l'acridan et l'iminodibenzyle, l'absorption se produit comme pour la diphénylamine vers les champs faibles (respectivement δ = 5,55, 5,92, 5,57).

Les substituants en position -4 provoquent un léger déplacement vers les champs forts (δ = 5,35). Par contre, les mêmes groupements en positions -2 et -2,6 blindent le proton de l'azote qui apparaît alors vers δ = 5,31 - 5,06.

Ces déplacements sont en relation directe avec la rotation de plus en plus importante qui se produit autour de la liaison C_{ar} - N. Le proton de l'azote se trouve ainsi sous l'influence du cône de blindage du noyau aromatique.

Nous devons toutefois noter que, pour la méthoxy-2 diphénylamine, l'absorption du proton aminé (δ = 6,10), vers les champs faibles, est due à l'anisotropie de la liaison C - O.

II. - ACYL-4 DIPHENYLAMINES. (Tableau II)

a) - Proton porté par l'azote :

Comme précédemment, l'encombrement stérique déplace l'absorption du proton vers les champs forts (δ passant de 6,47 à 5,15 pour les acétyl-4 diphénylamines substituées) :

- les déplacements les plus prononcés se manifestent quand les positions ortho de l'azote et de la cétone sont occupées, quel que soit le cycle porteur.
- les monosubstitutions en ortho, aussi bien au niveau de l'azote que de la fonction cétonique, produisent seulement des déplacements moyens.

Ainsi, l'absorption du proton aminé vers les champs forts peut être due à l'encombrement stérique autour de l'azote en positions -2,6 ou -2',6' mais aussi à la rupture de conjugaison totale à travers la molécule ; car l'encombrement stérique au niveau -3,5 (ortho de la fonction cétonique) produit un effet identique.

b) - Protons aromatiques :

Du massif des protons aromatiques, nous ne pourrons, dans la plupart des cas, tirer des conclusions valables ni établir des relations entre la position de leur absorption et la position de la bande de conjugaison du chromophore diphénylamine.

Nous noterons la formation du système AA'BB', pour les protons -2,6 et -3,5 des acyl-4 diphénylamines, dans lequel la séparation des protons -2,6 et -3,5 est très nette et en accord avec les influences électroniques des deux substituants (NH et COR).

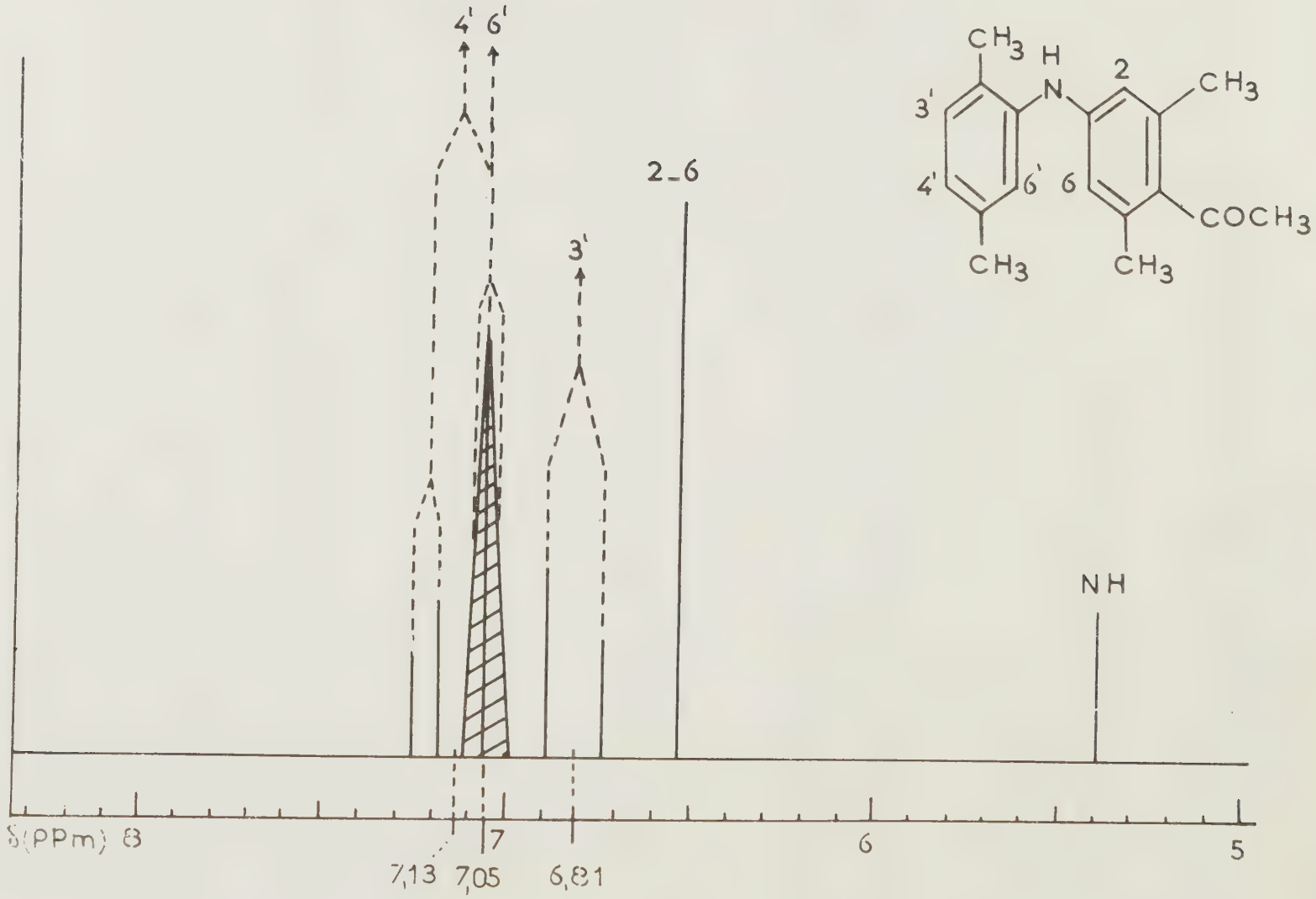


FIG 1

TABLEAU II. - Acyl-4 diphénylamines.

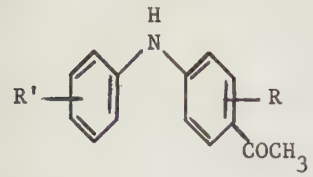
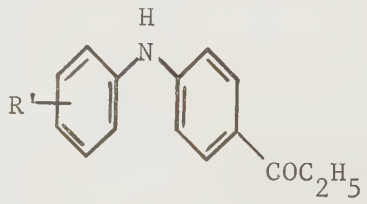
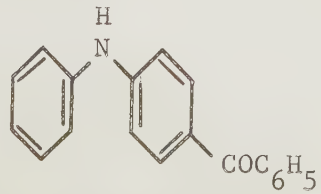
	δ CH_3	δ CH_3CO	δ NH	δ H aromatiques H (2 à 6)	δ H aromatiques H (2' à 6')
Triméthyl-2,6,2'	(CH_3-2,6) = 2,18 (CH_3-2') = 2,33	2,56	5,15	(H-3,5) = 7,73	Massifs 6,15-6,40 6,65-7,30
Penta-méthyl-3,5,2',4',6'	(CH_3-3,5) (CH_3-2',6') = 2,14 (CH_3-4') = 2,30	2,42	5,16	(H-2,6) = 6,11	(H-3',5') = 6,95
Tétra-méthyl-3,5,2',5' (fig. I)	(CH_3-3,5) (CH_3-2') = 2,18 (CH_3-5') = 2,30	2,44	5,38	(H-2,6) = 6,51	(H-6') = 7,05 (H-4') = 7,13 dd 9,5 Hz, 3 Hz (H-3') = 6,81 d 9,5 Hz
Triméthyl-3,5,2'	(CH_3-3,5) = 2,18 (CH_3-2') = 2,21	2,44	5,43	(H-2,6) = 6,51	Massif centré à 7,2
Diméthyl-2,6	(CH_3-2,6) = 2,22	2,56	5,5	(H-3,5) = 7,75	Massifs 6,5-7,3
Diméthyl-3,5	(CH_3-3,5) = 2,20	2,44	5,75	(H-2,6) = 6,66	Massifs 7,1-7,16
Triméthyl-2',4',6'	(CH_3-2',6') = 2,14 (CH_3-4') = 2,31	2,47	5,78	(H-2,6) = 6,46 (AA'BB') (H-3,5) = 7,81	(H-3',5') = 6,97
Diméthyl-2,5	(CH_3-2) = 2,27 (CH_3-5) = 2,49	2,53	5,80	(H-3) = 7,66 (H-6) = 7,04	Massif centré à 7,23
Méthyl-2'	(CH_3-2') = 2,23	2,48	6,08	(H-2,6) = 6,78 (AA'BB') (H-3,5) = 7,85	Massif centré à 7,21
Méthoxy-4'	(CH_3-4') = 3,78	2,48	6,22	(H-2,6) = 6,78 (AA'BB') (H-3,5) = 7,78	(H-2',6') = 7,11 (AA'BB') (H-3',5') = 6,84
Méthyl-3	(CH_3-3) = 2,52	2,54	6,33	(H-2) = 6,83 (H-5) = 7,76 (d : 9,5 Hz) (H-6) = 6,93 (dd : 9,5 et 3 Hz)	Massif centré à 7,3
Méthyl-4'	(CH_3-4') = 2,32	2,48	6,34	(H-2,6) = 6,9 (AA'BB') (H-3,5) = 7,84	(H-2',3',5',6') = 7,1 (1 seul pic)
H		2,5	6,47	(H-2,6) = 7 (AA'BB') (H-3,5) = 7,87	Massif centré à 7,24

TABLEAU II (suite).

	δ CH_3	δ C_2H_5	δ NH	δ H aromatiques	
				2 à 6	2' à 6'
Méthoxy-4'	(CH_3-4') = 3,8	CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,90 Δν = 102 Hz J = 7,5 Hz	6,19	(H-2,6) = 6,82 (H-3,5) = 7,85 (AA'BB')	(H-3',5') = 6,90) (H-2',6') = 7,16 (AA'BB')
Méthyl-4'	(CH_3-4') = 2,31	CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,90 Δν = 102 Hz J = 7,5 Hz	6,25	(H-2,6) = 6,91 (H-3,5) = 7,85 (AA'BB')	1 pic à 7,1
H		CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,93 Δν = 103 Hz J = 7,5 Hz	6,35	(H-2,6) = 7,05 (H-3,5) = 7,94 (AA'BB')	Massif à 7,27
			6,34	(H-2,6) = 7,03 (H-3,5) = 7,80 (AA'BB')	Massif à 7,25 pour $H_{ar'}$ Massif à 7,53 pour $H_{C_6H_5}$

Mais il est important de signaler le cas de la méthyl-4' et de la méthoxy-4' acétyl-4 diphénylamine (figures II et III).
En plus du système AA'BB' relatif aux protons du cycle cétonique, les protons de l'autre cycle apparaissent :

- pour la méthyl-4', pratiquement équivalents $\delta = 7,1$.
- pour la méthoxy-4', sous forme de spectre AA'BB' dont les raies principales sont situées à 7,11 et 6,84 (acétyl-4 diphénylamine correspondante).

Est-il alors possible d'attribuer les différentes positions des absorptions de ces protons à l'influence des substituants et à leurs effets ?

Dans le premier cas (méthyl-4'), l'effet donneur du groupement NH ne se manifeste pas sur le cycle méthylé. Ainsi, pour la p-méthylaniline, les protons aromatiques ne sont pas équivalents (26) et absorbent à $\delta = 6,45$ (o-NH_2) et 6,85 (m-NH_2).

Seule l'influence du groupe $-CH_3$ est prépondérante et donne lieu à la raie unique à $\delta = 7,10$ (ceci est à comparer à la position des protons aromatiques du p-xylène ($\delta = 6,98$) (Tableau III) et au signal à 7 correspondant aux 4 hydrogènes du cycle substitué de la méthyl-4 diphénylamine (Tableau I).

TABLEAU III. -

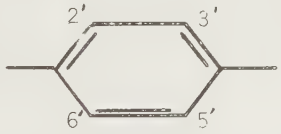
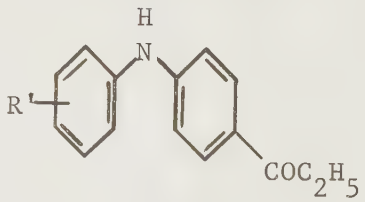
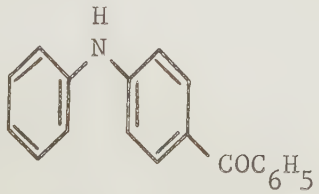
R —  — R'		δ H 2' - 6'	δ H 3' - 5'	Réf.
R	R'			
NH_2	CH_3	6,45	6,85	(26)
CH_3	CH_3	6,98	6,98	(26)
$CH_3COC_6H_4NH-$	CH_3	7,10	7,10	

TABLEAU II (suite).

	δ CH_3	δ C_2H_5	δ NH	δ H aromatiques	
				2 à 6	2' à 6'
Méthoxy-4'	(CH_3-4') = 3,8	CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,90 Δν = 102 Hz J = 7,5 Hz	6,19	(H-2,6) = 6,82 (H-3,5) = 7,85 (AA'BB')	(H-3',5') = 6,90) (H-2',6') = 7,16 (AA'BB')
Méthyl-4'	(CH_3-4') = 2,31	CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,90 Δν = 102 Hz J = 7,5 Hz	6,25	(H-2,6) = 6,91 (H-3,5) = 7,85 (AA'BB')	1 pic à 7,1
H		CH_3 = 1,20 CH_2 = 2,93 Δν = 103 Hz J = 7,5 Hz	6,35	(H-2,6) = 7,05 (H-3,5) = 7,94 (AA'BB')	Massif à 7,27
			6,34	(H-2,6) = 7,03 (H-3,5) = 7,80 (AA'BB')	Massif à 7,25 pour $H_{ar'}$ Massif à 7,53 pour $H_{C_6H_5}$

Mais il est important de signaler le cas de la méthyl-4' et de la méthoxy-4' acétyl-4 diphénylamine (figures II et III).
En plus du système AA'BB' relatif aux protons du cycle cétonique, les protons de l'autre cycle apparaissent :

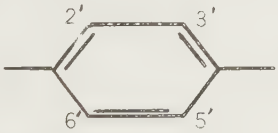
- pour la méthyl-4', pratiquement équivalents $\delta = 7,1$.
- pour la méthoxy-4', sous forme de spectre AA'BB' dont les raies principales sont situées à 7,11 et 6,84 (acétyl-4 diphénylamine correspondante).

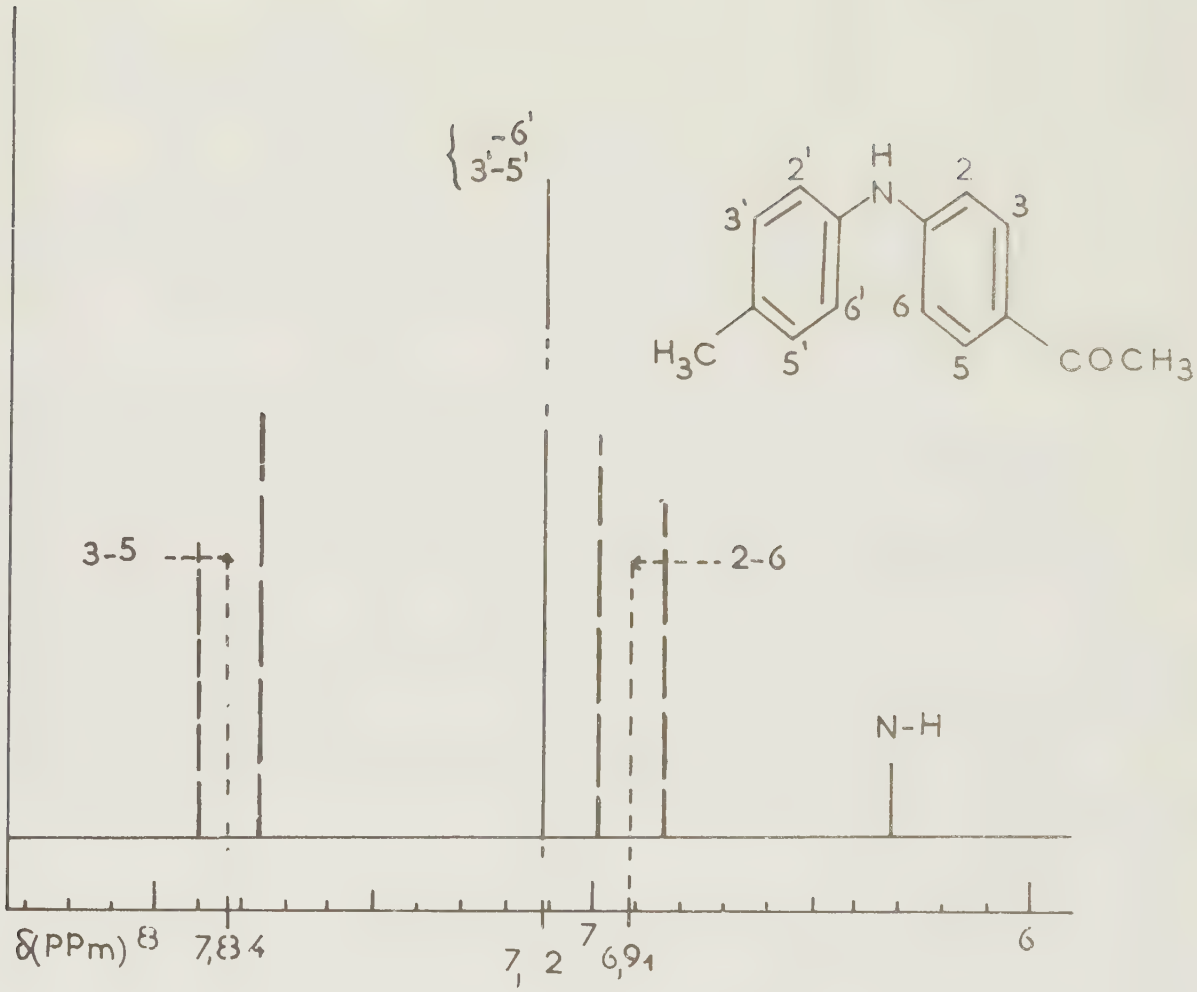
Est-il alors possible d'attribuer les différentes positions des absorptions de ces protons à l'influence des substituants et à leurs effets ?

Dans le premier cas (méthyl-4'), l'effet donneur du groupement NH ne se manifeste pas sur le cycle méthylé. Ainsi, pour la p-méthylaniline, les protons aromatiques ne sont pas équivalents (26) et absorbent à $\delta = 6,45$ (o-NH_2) et 6,85 (m-NH_2).

Seule l'influence du groupe $-CH_3$ est prépondérante et donne lieu à la raie unique à $\delta = 7,10$ (ceci est à comparer à la position des protons aromatiques du p-xylène ($\delta = 6,98$) (Tableau III) et au signal à 7 correspondant aux 4 hydrogènes du cycle substitué de la méthyl-4 diphénylamine (Tableau I).

TABLEAU III. -

R —  — R'		δ H 2' - 6'	δ H 3' - 5'	Réf.
R	R'			
NH_2	CH_3	6,45	6,85	(26)
CH_3	CH_3	6,98	6,98	(26)
$CH_3COC_6H_4NH-$	CH_3	7,10	7,10	



F G·II

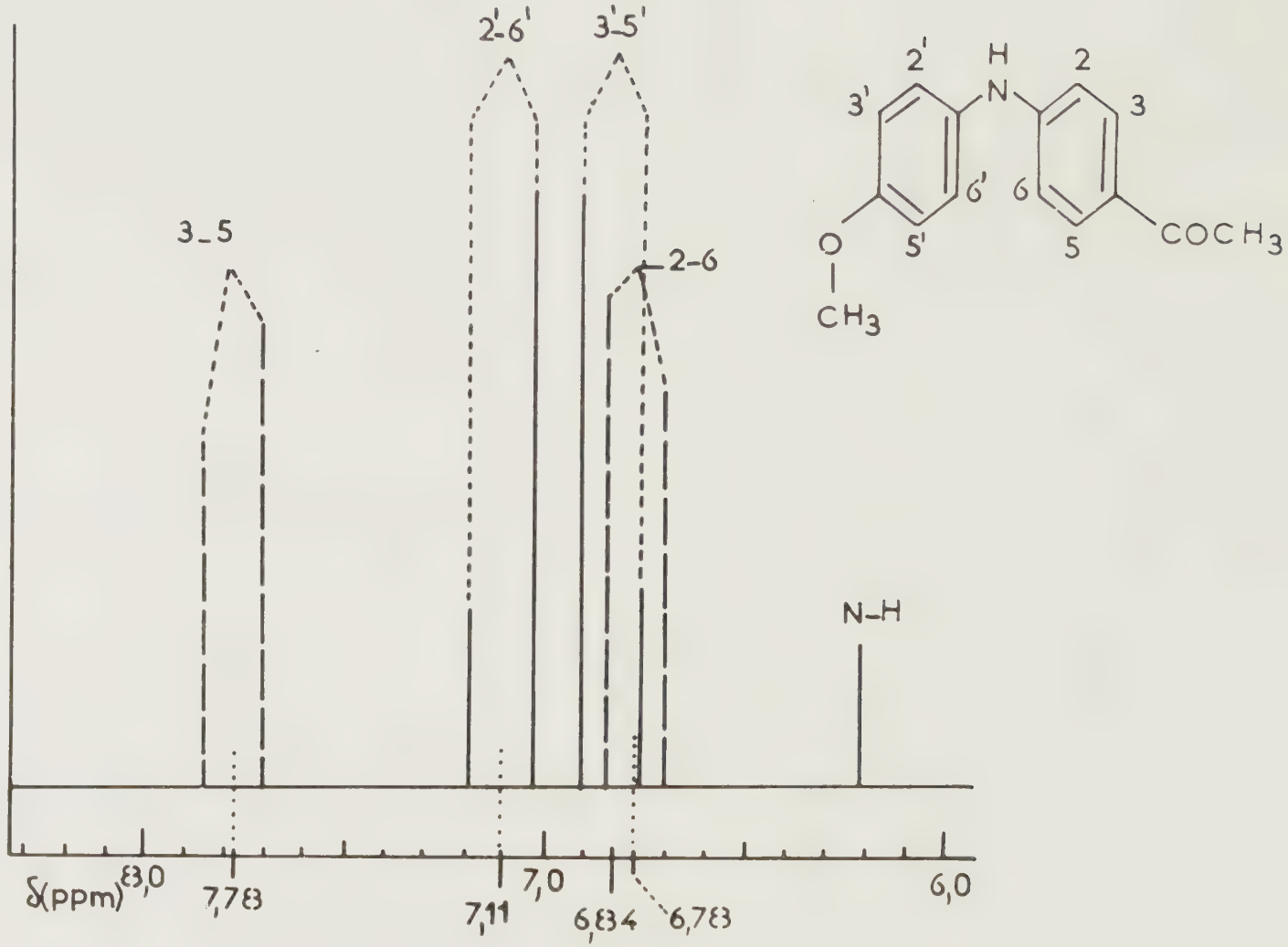
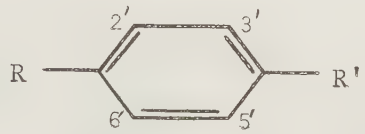
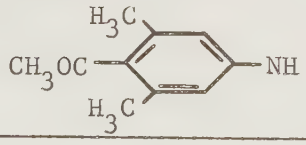

2'-6'
3'-5'
3-5
2-6
N-H
δ(ppm)
8,0
7,783
7,11
7,0
6,834
6,783
6,0
2'
H
N
2
3'
3
6'
6
5'
5
O
CH3
COCH3

FIG. III

De même, dans les méthoxy-4' acyl-4 diphénylamines, l'influence du groupement NH n'intervient pas sur les protons du cycle non cétonique et seul le groupement $-OCH_3$ apporte sa contribution.

En effet, alors que dans la méthoxy-4 aniline (26, 27) le caractère donneur du groupe NH_2 l'emporte sur celui du groupe $-OCH_3$, les protons aromatiques -2',6' (o-NH_2) absorbent vers les champs plus faibles. Il résulte de l'étude faite par R. ALLENDOERFLER et coll.(27) que ces mêmes protons aromatiques, dans le cas de la diméthoxy-4,4' diphénylamine et de la triméthoxy-4,4',4" triphénylamine, voient leurs positions d'absorptions inversées. L'effet donneur du groupe méthoxy est plus important que celui de l'amine.

TABLEAU IV. -

		δ H -2',6'	δ H -3',5'	(Réf.) Solvant
R	R'			
$-NH_2$	$-OCH_3$	6,68 6,48	6,73 6,62	(28) (26) $CDCl_3$
$-CH_3$	$-OCH_3$	7,05	6,80	(28) $CDCl_3$
-Br	$-OC_2H_5$	7,28	6,73	(28) $CDCl_3$
C_6H_5NH-	$-OCH_3$	7,13	6,88	
$CH_3COC_6H_4NH-$	$-OCH_3$	7,11	6,84	
$C_2H_5COC_6H_4NH-$	$-OCH_3$	7,16	6,90	
	$-OCH_3$	7,09	6,85	

Dans le Tableau IV, où nous avons rapporté les déplacements chimiques de ces différents composés, nous constatons que les valeurs attribuées aux protons -2',6' et -3',5' pour les méthoxy-4' diphénylamines acylées ou non, sont compatibles avec celles fournies par R. ALLENDOERFLER, et de plus, avec les déplacements des protons aromatiques du p-méthoxytoluène ou du p-bromophénétole (28).

La non équivalence des protons aromatiques -2',6' et -3',5' et l'inversion de leur absorption par rapport aux effets normaux des substituants amino- et méthoxy-, reposent en majeure partie sur le caractère donneur du groupe $-OCH_3$ et sur la possibilité qu'acquiert l'atome d'azote de transmettre, vers le cycle cétonique, les effets électroniques. L'azote jouerait alors vis-à-vis du cycle méthoxylé le même rôle qu'un groupement accepteur d'électrons.

Nous pouvons rapprocher le comportement de l'azote de celui des groupes carbonyle et thiocarbonyle dans les benzoyl-2 et thiobenzoyl-2 thiophènes substitués en para du cycle phényle par les radicaux $-OCH_3$ ou $-CH_3$ (29). Les protons aromatiques -2,6 et -3,5 (-3,5 positions en ortho du radical) absorbant respectivement à :

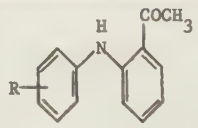
7,73 et 6,86	pour $-OCH_3$ dans	benzoyl-2
7,80 et 6,87		thiobenzoyl-2

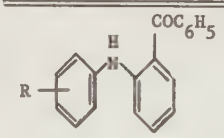
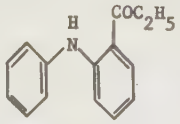
et

7,56 et 7,12	pour $-CH_3$ dans	benzoyl-2
7,68 et 7,17		thiobenzoyl-2

(Les effets attracteurs de C=O et C=S plus forts que celui de -NH- dans les acyl-diphénylamines différencient les protons dans le cas de $-CH_3$). Ces valeurs sont donc comparables à celles consignées dans le Tableau IV.

TABLEAU V. - Acyl-2 diphénylamines.

	δ CH_3	δCH_3CO	δ NH	δ H aromatiques H (3 à 6)	H (2' à 6')
Méthoxy-4'	(CH_3-4') = 3,78	2,60	9,56	(H-3) = 7,75 dd(8 et 1 Hz) Massif à 6,5 - 7	(H-2',6') = 7,16 (AA'BB') (H-3',5') = 6,86
Triméthyl-2',4',6'	(CH_3-2',6') = 2,12 (CH_3-4') = 2,30	2,64	10,10	(H-3) = 7,79 dd(8 & 1,5 Hz) (H-6) = 6,23 dd(8 & 1 Hz) Massifs à 6,55 et 7,15	(H-3',5') = 6,93
Diméthyl-2',5'	(CH_3-2') = 2,20 (CH_3-5') = 2,28	2,61	10,33	(H-3) = 7,70 dd(8 & 1,5 Hz)	(H-6') = 7,10 (H-4') = 7,16 dd(7,5 & 3 Hz) (H-3') = 6,85 d (8 Hz)
Méthyl-2'	(CH_3-2') = 2,23	2,60	10,33	(H-3) = 7,75 dd(8 &1,5 Hz) (H-6) = 6,56 dd(8 &1,5 Hz)	(H-3',4',5',6') = 7,20 d (3,5 Hz)
Méthoxy-2'	(CH_3-2') = 3,84	2,60	10,50	(H-3) = 7,76 dd Massifs à 7,26 et 6,96	
H		2,61	10,58	(H-3) = 7,81 dd(8 & 1 Hz) Massif à 6,5 - 6,87	(H-ar') = 7,28
Méthyl-3'	(CH_3-3') = 2,35	2,64	10,70	(H-3) = 7,91 dd(7 & 1 Hz) Massifs à 6,65- 6,95 7,1 - 7,25 7,35- 7,50	
Méthyl-4'	(CH_3-4') = 2,31	2,60	10,50	(H-3) = 7,76 dd(8 & 1 Hz) Massif à 6,5 - 6,90	(H-ar') = 7,12

	δ CH_3 ou OCH_3	δ NH	δ H aromatiques H (3 à 6)	H (2' à 6')
Méthoxy-2'	(OCH_3-2') = 3,89	10,00	Massifs à 6,95 7,35- 7,80	
Méthyl-2'	(CH_3-2') = 2,32	10,02	Massif à 7,45	
H		10,10	Massifs à 6,5 - 6,85 7,4 - 7,75	(H-2' à 6') = 7,26
Méthoxy-4'	(OCH_3-4') = 3,81	10,11	Massifs à 7,5 - 7,65 6,60- 7,80	(H-2',6') = 7,28 (AA'BB') (H-3',5') = 6,92
Méthyl-4'	(CH_3-4') = 2,36	10,28	Massifs à 6,60- 6,90 7,4 - 8,95	(H-2',3',5',6') = 7,31
	CH_3 = 1,21 CH_2 = 3,01 (Δν = 108 Hz, J = 7,5 Hz)	10,56	(H-3) = 7,81 dd(8 & 1 Hz) Massif à 6,5 - 6,85	(H-2' à 6') = 7,21 (1 pic épaulé)

III. - ACYL-2 DIPHENYLAMINES. (Tableau V)

Nous avons déja mentionné que les spectres de ces composés sont caractérisés par le très grand déplacement du proton de l'azote vers les champs faibles, ceci provenant de la liaison hydrogène intramoléculaire qui modifie la structure de la liaison -NH.

Ce proton absorbe vers des champs relativement plus forts pour les composés substitués en -2' et -6' mais les déplacements ne sont pas aussi caractéristiques que précédemment.

Les protons aromatiques du cycle non cétonique des méthyl-4' et méthoxy-4' acyl-2 diphénylamines présentent un spectre du même type que celui noté pour les acyl-4 homologues :

- Une seule raie pour les dérivés méthyl-4' $\delta = 7,12$
- Un spectre AA'BB' pour les dérivés méthoxy-4' $= \begin{cases} 7,16 \\ 6,86 \end{cases}$

Nous attribuons, ici encore, les positions de ces raies à la seule influence du groupement p-méthyl ou p-méthoxy.

En conclusion, l'étude RMN des dérivés acylés de la diphénylamine nous permet d'établir qu'il n'y a pas scission chromophorique de la molécule au niveau de l'azote. Ce dernier agit par son effet donneur d'électrons sur un seul cycle aromatique (cétonique), il devient accepteur vis-à-vis de l'autre cycle.

Ceci confirme l'importance du rôle de l'azote comme relais de conjugaison entre les deux cycles aromatiques.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) A.R. KATRITZKY et R.A. JONES
J. chem. Soc. 1959, 2062, 2067, 3670

(2) D. HADZI et M. SKRBLJAK
J. chem. Soc. 1957, 843

(3) L.J. BELLAMY et WILLIAMS
Spectrochimica Acta 1957, 9, 341

(4) L.K. DYALL et J.E. KEMP
Spectrochimica Acta 1966, 22 (3), 467

(5) R.A. RUSSEL et H.W. THOMPSON
Proc. Roy. Soc. London 1956, 234, 318

(6) A. BALASUBRAMANIAN, J.B. CAPINDALE et W.F. FORBES
Canad. J. Chem. 1964, 42 (12), 2674

(7) L. SOBCZYK, A. KOLL et Z. MALARSKI
Bull. Acad. Polonaise Sci. 1965, 13 (6), 403

(8) N. FUSON, M.L. JOSIEN, R.L. POWELL et E. UTTERBACK
J. chem. Phys. 1952, 20, 145

(9) J.E. KATON et W.R. FEAIRHELLER Jr
J. mol. Spectroscopy 1964, 13, 72

(10) C.W. YOUNG, R.B. DuVALL et N. WRIGHT
Anal. Chem. 1951, 23, 709

(11) Y. KAKIUTI
J. chem. Phys. 1956, 25 (4), 777

(12) D. WHIFFEN
Spectrochimica Acta 1955, 7, 253

(13) A. MISON
Thèse Doctorat ès-Sciences Physiques MONTPELLIER 1962

(14) Y. N. SHEINKER et E.M. PERESLENI
Z. obshch. Khim. 1962, 36, 1705

(15) A. WEISSBERGER
"Technique of Organic Chemistry" vol. IX
Ed. 1956, Interscience Publishers Inc. New-York

(16) C. TOMA et A.T. BALABAN
Tetrahedron (Memorial Volume to H. STEPHEN)
1966, 22 (suppl. 7), 9

(17) A.R. KATRITZKY et R.A. JONES
J. chem. Soc. 1959, 3674

(18) F. RITSCHL et G. KUNKEL
Z. phys. Chem. 1965, 47, 129

(19) M.A. SALINOV et V.M. TATEVSKII
Doklady Akad. Nauk. USSR 1957, 112 (4-6), 890

(20) R.D. KROSS et V.A. FASSEL
J. amer. chem. Soc. 1956, 78, 4225

(21) - D. WHIFFEN
J. chem. Soc. 1956, 1350

- R.R. RANDLE et D. WHIFFEN
Trans. Faraday Soc. 1956, 52, 9

(22) L.J. BELLAMY
"The Infrared Spectra of complex Molecules"
London, Methuen and Co, 1958

(23) W. BRUGEL
"An Introduction to Infrared Spectroscopy"
London, Methuen and Co, 1962

(24) R.N. JONES, W.F. FORBES et W.A. MUELLER
Canad. J. Chem. 1957, 35, 504

(25) P.J. KRUEGER
Canad. J. Chem. 1962, 40, 2300

(26) J. MARTIN et B.P. DAILEY
J. chem. Phys. 1962, 37, 2594

(27) R.D. ALLENDOERFLER, G. SMITH et R.I. WALTER
J. phys. Chem. 1968, 72 (4), 1217

(28) Catalogue Spectres RMN édité par VARIAN

(29) M.L. MARTIN, C. ANDRIEU et G.J. MARTIN
Bull. Soc. chim. 1968, 2, 698

C O N C L U S I O N

Au cours de cette étude, nous nous sommes attachés à mettre en évidence la possibilité de conjugaison de l'atome d'azote avec les deux cycles aromatiques dans les molécules de diphénylamine et nous avons montré que le doublet p de l'azote assure la transmission des effets électroniques et participe à la formation d'une orbitale moléculaire qui peut s'étendre sur l'ensemble du squelette aromatique.

Il nous a été possible de parvenir à cette conclusion en établissant des structures moléculaires définies, des rapprochements et des analogies spectrales, en suivant l'évolution de la bande de conjugaison sous l'influence de groupements attracteurs d'électrons et aussi en créant des conformations relativement rigides.

Dans la première partie de ce travail, les synthèses de diphénylamines substituées nous ont fourni les éléments de départ de l'étude spectrographique proposée. Dans chaque cas, nous avons cherché à élaborer des structures particulières susceptibles de

provoquer des perturbations dans les orbitales moléculaires transmettant la conjugaison.

L'étude ultraviolette nous a permis de constater que l'orbitale du type p de l'atome d'azote possède des propriétés analogues à celles d'une liaison éthylénique conjuguée et qu'elle est, dans une certaine mesure, comparable au "pont éthylénique" des stilbènes trans. L'atome d'azote n'est donc pas un "inhibiteur de conjugaison" comme le sont les atomes d'oxygène, de soufre et de phosphore dans les dérivés aromatiques analogues à la diphénylamine.

La comparaison des données spectrales UV des hétérocycles azotés rigides (acridan, iminodibenzyle, carbazole ...) et les mesures structurales physiques effectuées sur la diphénylamine et les composés identiques (oxyde, sulfure, sélénure de phényle ...) sont compatibles avec l'établissement d'une orbitale moléculaire de conjugaison.

L'influence de groupements attracteurs ($-COCH_3$, -COOH) et la présence de groupements alcoyles créant une gêne stérique au niveau de la fonction amine ou de la fonction carbonyle nous ont permis de modifier ou de perturber l'orbitale moléculaire de conjugaison et de suivre ses déplacements. En particulier, nous avons pu scinder celle-ci en plusieurs parties chromophoriques qui se retrouvent sur le spectre UV. A partir de tels résultats, il nous a été possible de déterminer le rôle que joue le doublet p de l'azote dans la diphénylamine et de montrer qu'il ne sert pas uniquement d'intermédiaire dans la transmission des effets inductifs mais essentiellement de relais de conjugaison entre les deux cycles.

La dernière partie de cette étude confirme, à l'aide des résultats IR et RMN, les conclusions que nous avons émises après l'examen UV. Le caractère de double liaison acquis par les liens

C_{ar} - N - C_{ar} nous a permis d'établir l'existence du recouvrement orbital p - π au niveau de la jonction azote-cycles.

De même, les données de la résonance magnétique nucléaire mettent en évidence l'importance de la gêne stérique au niveau de l'azote et la rotation de plus en plus prononcée d'un cycle autour de la liaison C_{ar} - N.

Mais surtout nous avons pu montrer que, dans un certain nombre d'acyl-diphénylamines substituées en -4', l'atome d'azote adopte vis-à-vis des protons du cycle non cétonique les propriétés d'un accepteur d'électrons et celles d'un donneur par rapport aux protons du cycle cétonique.

Ce caractère ambivalent de l'azote ne peut que confirmer son rôle de relais de conjugaison dans la molécule de diphénylamine.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,